



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Estudio de la transición de fase líquido-sólido y
propiedades termodinámicas de las nanopartículas de
AgN**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Hugo Andrés CABRERA TINOCO

ASESOR

Dr. Justo Alcides ROJAS TAPIA

Lima, Perú

2011



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Cabrera, H. (2011). *Estudio de la transición de fase líquido-sólido y propiedades termodinámicas de las nanopartículas de AgN*. Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física. Escuela Profesional de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

CODIGO ORCID DEL AUTOR: No tiene

CODIGO ORCID DEL ASESOR: : 0000 – 0002 – 9695 – 5746

DNI DEL AUTOR: 43997214

GRUPO DE INVESTIGACIÓN: Grupo de investigación de sistemas complejos y funcionalizados

INSTITUTO QUE FINANCIA PARCIAL O TOTALMENTE LA INVESTIGACIÓN:
No fue financiado

UBICACIÓN GEOGRAFICA DONDE SE DESARROLLO LA INVESTIGACIÓN.
DEBE INCLUIR LOCALIDADES Y COORDENADAS GEOGRÁFICAS: Facultad de ciencias físicas – latitud (40.5763), longitud (-80.2383)

AÑO O RANGO DE AÑOS QUE LA INVESTIGACIÓN ABARCÓ: 03/07/2009 - 21/01/2011



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE FÍSICA

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 2:00 p.m. del viernes 21 de enero de 2011, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Dr. Pablo Rivera Riofano, con la asistencia del Jurado Calificador: Lic. Jorge Huayna Dueñas (MIEMBRO), Dr. Justo Rojas Tapia (ASESOR) y el Dr. Hans Nowak (SUPLENTE) se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO, a realizar una exposición de Trabajo de Tesis titulada "Estudio de la transición de fase líquido – sólido y propiedades termodinámicas de las nanopartículas de Ag_N ".

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al Bachiller a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, se invitó al candidato a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura a la calificación de:

MUY BUENO
(MENCIÓN)

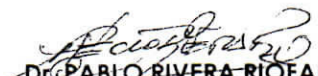
18
(NÚMERO)

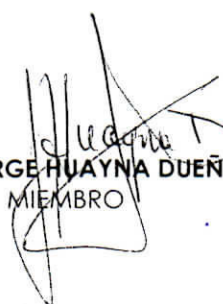
DIECIOCHO
(LETRAS)

Obtenida por el Bachiller.

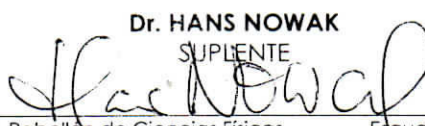
Finalmente, el Presidente del Jurado Dr. Pablo Rivera Riofano, a nombre de la Nación y de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, declara Licenciado en Física al Bachiller HUGO ANDRÉS CABRERA TINOCO.

Siendo las 15:50 Horas, se levanta la Sesión.


Dr. PABLO RIVERA RIOFANO
PRESIDENTE


Lic. JORGE HUAYNA DUEÑAS
MIEMBRO


Dr. JUSTO ROJAS TAPIA
ASESOR

Dr. HANS NOWAK
SUPLENTE


Índice general

Resumen	XIII
Abstract	XV
1. Introducción	1
2. Transición de fases en metales	9
2.1. Transición de fases de primer orden	9
2.2. Transición de fase líquido-sólido en metales <i>bulk</i>	11
2.2.1. Fusión	12
2.2.2. Solidificación	13
2.3. Particularidades de la transición de fases en nanopartículas metálicas	17
3. Método de la simulación con dinámica molecular	23
3.1. Dinámica molecular	23
3.1.1. Potencial de interacción atómica	25
3.1.2. Integración numérica de las ecuaciones de Newton	28
3.1.3. Condiciones periódicas de contorno	30
3.1.4. Simulación na colectividad canónica	31
3.2. Detalles de la simulación	33
3.3. Análisis estructural	36
3.3.1. Función de distribución par	36
3.3.2. Análisis de vecinos comunes	38

4. Transición de fase líquido-sólido en nanopartículas Ag_N	41
4.1. Curvas calóricas durante el enfriamiento y calentamiento	41
4.2. Transformaciones estructurales durante la solidificación	49
4.3. Mecanismo del inicio de transformación en Ag_{923}	56
5. Conclusiones y perspectivas	63
A. Software utilizado	67
A.1. <i>XMD-Dinámica molecular para metales y cerámicos</i>	67
A.2. <i>Atomeye</i>	68
A.3. <i>MxSoft</i> y <i>OVITO</i>	69
Bibliografía	73

Índice de figuras

1.1. Copa de vidrio romano (<i>Copa de Licurgo</i>) del siglo IV a.C.. Las nanopartículas de oro y plata incrustadas en el vidrio producen dicroísmo.	2
1.2. Geometrías y formas mas comunes con las que se producen las nanopartículas.	2
1.3. Nanopartículas de plata en la membrana y en el interior de una bacteria <i>Escherichia coli</i>	5
2.1. Discontinuidad de la entropía y el volumen en la transición.	10
2.2. Secuencia de la solidificación desde la formación de <i>microcristalitos</i> en la fase líquida hasta la solidificación completa.	14
2.3. Relación entre la energía libre del núcleo de la fase sólida y su radio para grados de superenfriamiento igual a 0 y mayor a 0.	16
2.4. Dependencia del radio crítico con el grado de superenfriamiento.	17
2.5. Nanopartícula de 147 átomos a $T = 0$ K (figura izquierda) y a una temperatura por encima del punto de fusión. Los colores están relacionados al número de vecinos.	18
2.6. Histéresis entre la soldificación y la fusión de Au_{561} usando una razón de enfriamiento y calentamiento de 10^{11} K/s.	19
3.1. Representación tridimensional de las condiciones de contorno periódicas.	31
3.2. Imágenes de las nanopartículas a) Ag_{147} , b) Ag_{309} , c) Ag_{561} y d) Ag_{923} a una temperatura de 1000 K.	34

3.3. Esquema de la simulación del calentamiento y enfriamiento de las nanopartículas (ver Fig. A.2).	36
3.4. Relación entre los picos de la función de distribución par y la estructura atómica [Gould, 2006].	37
3.5. Arreglos geométricos de los primeros vecinos comunes al par de átomos principal [Honeycutt, 1987].	39
4.1. Dependencia típica de la energía total con el tiempo como resultado de la simulación (izquierda). Dependencia recalculada de la energía total con la temperatura luego de procesarse con <i>MxSoft</i> (derecha).	42
4.2. Dependencia de la energía total como función de la temperatura de las nanopartículas de Ag_N durante el proceso de enfriamiento.	42
4.3. Variación de la energía total como función de la temperatura de las nanopartículas de Ag_N durante el proceso de calentamiento.	43
4.4. Puntos de solidificación T_s (izquierda) y de fusión T_f (derecha) de las nanopartículas de Ag_N como función del número de átomos en la nanopartícula. Las barras verticales indican los valores de intervalo de coexistencia de las fases líquida y sólidas.	44
4.5. Variación de las temperaturas de solidificación (izquierda) y fusión (derecha) de las nanopartículas de plata como función de $N^{-1/3}$	45
4.6. Punto de fusión de nanopartículas de Au. Línea sólida : teoría ([Buffat, 1976]), cuadrados negros: experiment ([Buffat, 1976]), línea punteada: ajuste de datos experimentales, rombos de color rosa: simulación de dinámica molecular con MEAM ([Shim, 2002]), rombos azules : simulación de dinámica molecular con EAM ([Lewis, 1997]). Figura reproducida de [Park, 2010]	45
4.7. Diferencia en las funciones de distribución par en la parte interna (in) y externa (out) de la nanopartícula Ag_{2057} , correspondientes a temperaturas 800 K (izquierda) y 900 K (derecha). Se aprecia que la estructura de la capa externa es mas desordenada.	46

4.8. Histéresis que aparece entre las curvas calóricas de enfriamiento y calentamiento de Ag ₉₂₃ (izquierda). Variación del ancho de la histéresis como función del tamaño de la nanopartícula (derecha). ΔT_{max} es el valor máximo de subenfriamiento logrado para la plata	48
4.9. Vista de un corte transversal de la estructura de la nanopartícula Ag ₂₀₅₇ a temperaturas cercanas a la de solidificación, de izquierda a derecha 650 K, 600 K y 520 K.	48
4.10. Funciones de distribución par de las nanopartículas Ag ₁₄₇ a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.	50
4.11. Funciones de distribución par de las nanopartículas Ag ₅₀₈₃ a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.	50
4.12. Variación de la abundancia relativa de diferentes pares en las nanopartículas Ag ₁₄₇ durante el proceso de enfriamiento. Los pares presentes caracterizan las estructuras locales icosaédrica (1541 y 1551), <i>fcc</i> y <i>hcp</i> (1421 y 1422), tipo diamante (1311, 1321) y tetragonal doble (2331).	51
4.13. Variación de la abundancia relativa de diferentes pares en las nanopartículas Ag ₅₀₈₃ durante el proceso de enfriamiento. Los pares presentes caracterizan las estructuras locales icosaédrica (1541 y 1551), <i>fcc</i> y <i>hcp</i> (1421 y 1422), tipo diamante (1311, 1321) y tetragonal doble (2331).	52
4.14. Variación de la abundancia de pares durante el enfriamiento de la nanopartícula Ag ₂₀₅₇ . Los datos estan normalizados por el primer indice.	53
4.15. Secciones transversales de Ag ₁₄₇ a 525 (izquierda) y 325 K (derecha). Los colores verde (<i>fcc</i>), melón (<i>hcp</i>) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.	54
4.16. Secciones transversales de Ag ₅₀₈₃ a 600 (izquierda) y 325 K (derecha). Los colores verde (<i>fcc</i>), melón (<i>hcp</i>) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.	54
4.17. Función de distribución par de la nanopartícula Ag ₉₂₃ a distintas temperaturas en el proceso de enfriamiento.	56

4.18. Evolución temporal de los pares 1421 en Ag_{923} durante el enfriamiento.	58
4.19. Evolución temporal de los pares 2331 en Ag_{923} durante el enfriamiento.	58
4.20. Evolución temporal de los pares 1422 en Ag_{923} durante el enfriamiento.	59
4.21. Evolución temporal de los pares 1551 en Ag_{923} durante el enfriamiento.	59
4.22. Secciones transversales de Ag_{923} a 670 K (izquierda) y 530 K (derecha). Los colores verde (<i>fcc</i>), melón (<i>hcp</i>) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.	60
4.23. Embriones <i>fcc</i> de Ag_{923} formados a 670 (izquierda) y 650 K (derecha). Los colores los distinguen a que embriones pertenecen los átomos.	61
4.24. Embriones <i>fcc</i> de Ag_{923} formados a 640 (izquierda) y 530 K (derecha). Los colores los distinguen a que embriones pertenecen los átomos.	61
A.1. Imágen obtenida mediante <i>Atomeye</i>	69
A.2. Convergencia de la energía en los intervalos isotérmicos. El promedio de la energía se hizo con <i>MxSoft</i>	70
A.3. Análisis de pares mediante <i>OVITO</i> en un nanocristal de Pd.	71

Índice de cuadros

3.1. Parámetros de los potenciales TB-SMA para metales de transición, Al y Pb. . . .	28
3.2. Abundancias de los pares según la estructura.	40
4.1. Parámetros del ajuste según la ec. 2.14	46
4.2. Propiedades de las nanopartículas de Ag_N , calculadas en base a los datos obteni- dos mediante simulación con dinámica molecular.	48
4.3. Capacidad calorífica durante la fusión.	49
4.4. Capacidad calorífica durante la solidificación.	49

Resumen

El estudio de las nanopartículas metálicas es un tópico importante de la ciencia actual debido a que estos sistemas son un nexo entre las moléculas individuales y las fases condensadas. Por ejemplo, el estudio de la solidificación y fusión de nanopartículas metálicas podría esclarecer mecanismos involucrados en la transición de fase que las teorías aún no explican satisfactoriamente. Por otro lado, entender la transición de fases de nanopartículas podría llevar al desarrollo de nueva tecnología derivada del conocimiento de la manipulación de su estructura, así como mejorar las tecnologías ya existentes.

En el presente trabajo se realizó el estudio de la transición de fase líquido-sólido de las nanopartículas libres de plata Ag_N , donde $N = 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871$ y 5083 con diámetro entre 1.7 y 5.5 nm que corresponden a números mágicos relativos a la geometría icosaédrica. El estudio de la transición se hizo mediante dinámica molecular, usando simulaciones canónicas siendo la temperatura controlada por el termostato de Andersen. Las ecuaciones de movimiento atómico fueron integradas numéricamente por el algoritmo de Gear predictor-corrector de 5^{to} orden y un paso de tiempo de 2 fs (2×10^{-15} s). Las nanopartículas fueron enfriadas en etapas sucesivas desde 1000 hasta 325 K y calentadas según el tamaño hasta 1000 o 1300 K ($N > 1000$) en intervalos de 25 K. En cada intervalo se usaron 20000 pasos de simulación para equilibrar las nanopartículas a cada temperatura, lo cual definió una rapidez de enfriamiento y calentamiento de $6,25 \times 10^{11}$ K/s. Se estimó la dependencia de la energía interna de las nanopartículas con respecto a la temperatura, de cuyo análisis se obtuvieron sus propiedades termodinámicas tales como la capacidad calorífica en el estado sólido y líquido, el calor latente y la temperatura de fusión y solidificación. El análisis de pares y la función de

distribución par se usaron para estudiar los cambios estructurales de las nanopartículas durante la simulación de la solidificación. Del análisis estructural se observó claramente una conexión entre la relación superficie/volumen de las nanopartículas y su evolución estructural. Las nanopartículas con $n_s > 50\%$ y $n_s < 50\%$ solidifican a estructuras con tendencia no cristalina y cristalina, respectivamente. Donde n_s es el porcentaje de átomos en la superficie sobre el total.

La solidificación de la nanopartícula Ag_{923} ($d \approx 3,14$ nm) fue simulada utilizando una velocidad de enfriamiento de 5×10^9 K/s. También se hizo un análisis estructural, de la cual se pudo comparar su evolución con la teoría de nucleación homogénea. Se demostró que la transición de fase se dio mediante la creación de *embriones* de la nueva fase que al aumentar de tamaño y disminuir la temperatura se hacen más estables como describe la teoría de nucleación. Sin embargo, el parecer hay una discordancia entre el tamaño crítico predicho por la teoría y la calculada por la simulación.

Abstract

The research on metallic nanoparticles is an important issue of science in the last decades because they occupy a niche between single molecules and bulk condensed phases. An example of this, it is the study of solidification and fusion could clarify mechanisms involved in the phase transition that theories have not satisfactorily explain until now. On other hand, understanding the phase transition of nanoparticles could lead to the development of new technology derived from the knowledge of the manipulation of its structure and improve existing technologies.

This study was conducted to study the liquid-solid phase transition of free silver nanoparticles Ag_N , with $N = 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871$ y 5083 ($d \approx 1,7 - 5,5$ nm); which correspond to magic numbers on the icosahedral geometry. The study of the transition was made by constant temperature molecular dynamics simulations and the temperature was controlled by the Andersen thermostat. The atomic motion equations were integrated numerically with a fifth-order Gear predictor-corrector algorithm and a time step of 2 fs (2×10^{-15}). The nanoparticles were cooled in successive runs between 1000 and 325 K, and heated up depending on size to 1000 or 1300 K ($N > 1000$), with a temperature interval of 25 K. In every run was used 20000 time steps to equilibrate the nanoparticles at every temperature. That define a cooling and heating rate of $6,25 \times 10^{11}$ K/s. The internal energy per particle was obtained for every temperature. Properties of nanoparticles, such as melting point, freezing temperature, solid and liquid heat capacity, heat of fusion and solidification, have been estimated from the caloric curves. The common neighbor analysis and the pair correlation curves were used to study the structural changes of the nanoparticles during the solidification. The structural analysis showed clearly a connection between the surface/volume ratio of nanoparticles and their structural evolution. The nanoparticles

with $n_s > 50\%$ and $n_s < 50\%$ solidify into non-crystalline and crystalline structures respectively, where n_s is the percentage of surface atoms in the total system.

The solidification of the nanoparticle Ag_{923} ($d \approx 3,14$ nm) was simulated by using a cooling rate of 5×10^9 K/s. A comparison of the theory of homogeneous nucleation and the structural evolution of the nanoparticle was made from the simulation. It was demonstrated that the phase transition of the nanoparticle started from the creation of *embryos* those grow and become stable as the temperature decreases, like the nucleation theory describes. However, it seems that there is a discordance between the critical size predicted by theory and obtained from simulation.

Capítulo 1

Introducción

Los metales en la actualidad ocupan un lugar importante en el desarrollo económico, social y cultural de la sociedad. En particular la plata es un metal de transición suave y brillante; con la más alta conductividad térmica y eléctrica de todos los elementos conocidos. También es muy maleable y dúctil, además tiene una alta reflectividad óptica. La plata hoy en día es utilizada en la odontología, en la elaboración de la amalgama dental [Freitas, 1979]; los haluros de plata son usados en la producción de películas y papeles fotográficos¹ [Croome, 1965]; aunque tiene una mayor tendencia que el cobre a reaccionar con los compuestos del medio ambiente, la plata también es usada como conductor eléctrico desde teléfonos móviles y computadoras hasta los interruptores de nuestras casas [Arra, 2004]; dispositivos pequeños como audífonos y relojes usan baterías de óxidos de plata debido a su larga duración y alta relación energía/peso [Crompton, 2000]; los rodajes de los motores a reacción usan bolas de acero cubiertos con plata para prevenir fallas a altas velocidades y temperaturas extremas [Yang, 1999]; la soldadura fuerte o *brazing* usa la plata como metal de relleno [Johnson, 1943]; las propiedades catalíticas de la plata conocidas desde hace décadas la hacen ideal como catalizador en diversos procesos industriales [Krishna, 1951]; es un antiséptico y desinfectante usado desde la edad antigua volviéndose a retomar como tal en las últimas décadas [McDonnell, 1999]; los espejos usan la plata por su alta reflectividad para la luz visible y es aplicada a vidrios para controlar la penetración de la luz [Edwards, 1936]; las

¹Desde el 2007 la demanda en este sector declinó debido al desarrollo de la tecnología digital.



Figura 1.1: Copa de vidrio romano (*Copa de Licurgo*) del siglo IV a.C.. Las nanopartículas de oro y plata incrustadas en el vidrio producen dicroísmo.

celdas fotovoltaicas de silicio cristalino, las celdas solares más comunes, usan pasta de plata para su funcionamiento [Green, 2001] y se utiliza también en la purificación del agua y control de enfermedades [Davies, 1997].

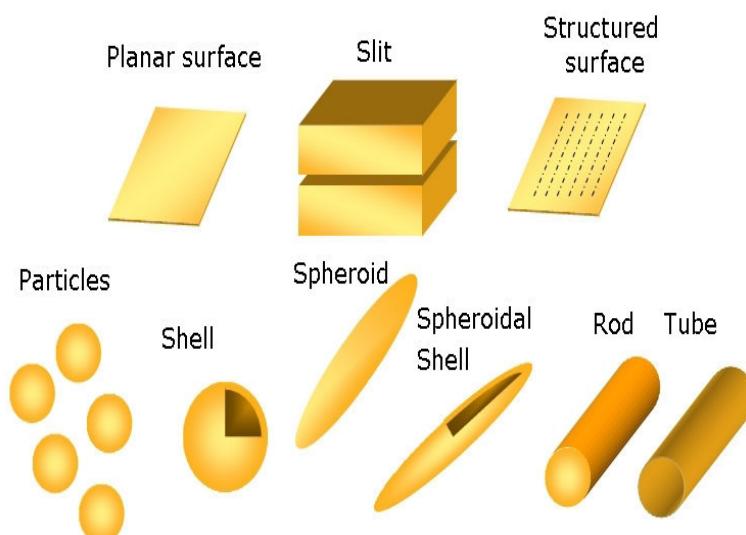


Figura 1.2: Geometrías y formas mas comunes con las que se producen las nanopartículas.

Por otro lado, con el apogeo de la nanotecnología, la investigación acerca de los metales ha tenido un nuevo impulso. Desde la década de los 60, la idea de que se pueda manipular la materia a escala atómica o molecular propuesta por Richard Feynman ha conllevado a una

carrera vertiginosa por desarrollar nuevas tecnologías basadas en el conocimiento de dicha ciencia. Sin embargo esto no ha sido exclusivo de la ciencia contemporánea. Hallazgos arqueológicos del siglo IV a.C. y de la edad media (ver Fig. 1.1) demuestran que los artesanos romanos y medievales añadían fragmentos de metales como oro y plata a los vidrios para hacerlos dicróicos² [Freestone, 2007]. El término *nanotecnología* se define como la construcción y uso de estructuras funcionales cuyos tamaños van desde la escala atómica o molecular hasta estructuras que tengan unas pocas decenas de nanómetros en al menos una de sus dimensiones. De ello, los objetos a los que atañe la nanotecnología se denominan *nanopartículas* [Schmid, 2003]. En la Fig. 1.2 se muestran algunas de las geometrías mas comunes en las que se producen las nanopartículas³. La razón por la cual las nanopartículas son tan importantes es que su tamaño les permite exhibir novedosas y mejoradas propiedades físicas, químicas y biológicas. Cambios importantes en el comportamiento de la materia son causados por la modificación de las características que acarrear la disminución del tamaño, además de la aparición de fenómenos totalmente nuevos. Por ejemplo; el oro y el silicio son de color rojo en su forma de nanopartícula, la temperatura de fusión de las nanopartículas son considerablemente más bajas que la de su forma bulk, se da el confinamiento cuántico en semiconductores, así como resonancia de plasmones superficiales en nanopartículas metálicas, etc. Aunque aún no es posible explicar definitivamente a que se deben las propiedades de las nanopartículas, las investigaciones apuntan a que estas propiedades son influenciadas en mayor parte por la fracción substancial de número de átomos en la superficie, la cual es insignificante en los sólidos macroscópicos [Alonso, 2005]. Usando la estructura y el tamaño en la nanoescala como variables físicas modificables, podemos incrementar las funcionalidades de los materiales conocidos. Las modificaciones y arreglos que puedan hacerse a las nanopartículas, solas o en conjunto con otros materiales, amplían aún mas los límites de la nanotecnología. Estos materiales se denominan como *nanoestructuras* o materiales nanoestructurados. En la actualidad muchas de las aplicaciones de la nanotecnología están relacionadas a los *nanomateriales*, por ejemplo; plásticos con nanoaditivos para incrementar la resistencia a la suciedad y reducir el

²Un vidrio dicróico es aquel que presenta varios colores dependiendo de como se incida la luz.

³Si bien el término nanopartícula engloba una gran variedad de formas, es común referirse a las nanopartículas esféricas como simplemente nanopartículas.

tiempo de vida, nanopartículas para mejorar el acero, recubrimientos y la catálisis en la industria petroquímica [Harper, 2003].

Las nanopartículas de plata, se han visto también envueltas en el creciente interés de conocimiento. Estudios demuestran que las nanopartículas de plata como coloide en solución tienen un efecto nocivo para diversos tipos de bacterias, entre ellas *Escherichia coli*, *Staphylococcus aerus*, *Salmonella typhus* y VIH-1⁴ independientemente de su resistencia a antibióticos [Elechiguerra, 2005, Shrivastava, 2007, Díaz, 2009]. Su efecto bactericida está relacionado con la distribución de tamaño, la concentración y la estabilidad de las nanopartículas [Elechiguerra, 2005]. Inclusive su forma afecta la actividad antibacterial [Pal, 2007]. Al parecer las nanopartículas se adhieren a la membrana celular y altera drásticamente sus funciones, algunas ingresan a la bacteria y causan daños a compuestos que contienen azufre y fósforo como el ADN, adicionalmente las nanopartículas liberan iones que contribuyen al efecto bactericida (ver Fig. 1.3) [Morones, 2005]. Las nanopartículas de plata también tienen un gran campo de acción debido a sus propiedades ópticas. En las nanopartículas metálicas se da lo que se conoce como *plasmones superficiales*, los cuales son oscilaciones de la densidad de carga confinada en la nanopartícula. Cuando los plasmones superficiales entran en resonancia con un campo eléctrico incidente (luz) se produce una fuerte dispersión. La frecuencia de resonancia depende del tipo de material, tamaño, forma y el medio en el se encuentran [Hutter, 2004]. Un ejemplo de su utilidad está en la elaboración de una nueva generación de celdas solares. Las celdas solares de películas delgadas usan las nanopartículas de plata para aumentar la absorción de luz que se ve disminuida por el espesor de la celda y a la débil absorción del silicio⁵ [Catchpole, 2008]. Los nanotubos de carbono de una sola capa decorados con nanopartículas de plata emergen como nuevos materiales híbridos con aplicaciones en catálisis, nanoelectrónica, sensores y pilas de combustible [Acharya, 2009]. Hay una gran expectativa acerca del estudio y aplicaciones de las nanopartículas de plata en diversos campos, siendo la preservación de gérmenes uno de los mas importantes, sin embargo aún no

⁴Algunas de las cepas de estas bacterias son resistentes a multiples drogas y antibióticos como la ampicilina, cloranfenicol, amoxicilina y trimetoprima. Mas del 90 % de los casos de SIDA son causados por el virus VIH-1.

⁵Los wafers de silicio usados convencionalmente tienen 200-300 μm de espesor mientras que las celdas de películas delgadas tienen 1-2 μm . Los wafers de silicio hacen el 40 % del costo de un módulo solar. Pirámides de 2-10 μm son grabadas en los wafers de silicio para aumentar la absorción de luz. Esto no es posible en el caso de las películas delgadas [Catchpole, 2008].

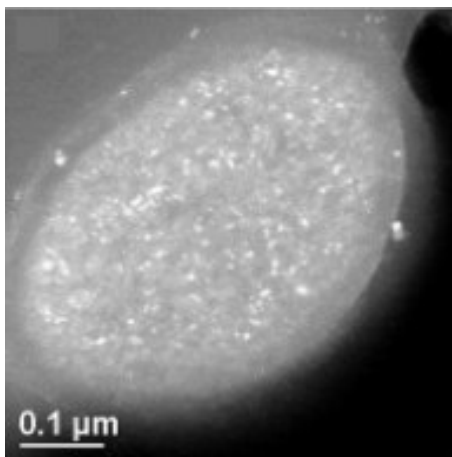


Figura 1.3: Nanopartículas de plata en la membrana y en el interior de una bacteria *Escherichia coli*.

se llega a una situación definitiva. En resumen, el estudio de las nanopartículas es una ciencia importante porque nos permite conocer sus propiedades y usarlas en favor de la sociedad, así como entender el comportamiento de la materia en la nanoescala lo que podría revolucionar el desarrollo de la tecnología.

El estudio de la solidificación y la fusión de nanopartículas metálicas ha sido un tópico importante para diversos grupos de investigación. En el caso particular de las nanopartículas de plata, Baletto y colaboradores han hecho aportes significativos [Baletto, 2003, Baletto, 2005]. La transformación de fases en materiales *bulk* está bastante bien estudiada. Existen diagramas de fases para la mayoría de materiales de interés práctico y propiedades como la temperatura de fusión, capacidad calorífica y el calor latente están también establecidas [Papon, 2002]. Sin embargo la literatura muestra que las nanopartículas presentan valores distintos de esas propiedades en relación a sus contrapartes *bulk* [Li, 2003a, Luo, 2008, Duan, 2007]. Para tratar de explicar la diferencia se han propuesto distintos modelos como el de la fusión homogénea con capa líquida entre otros [Nanda, 2002]. Si bien los modelos están acorde a las medidas experimentales estos no proveen una descripción a nivel atómico del proceso. De aquí la importancia de la simulación numérica que vincula los resultados experimentales con los modelos e interpretaciones acerca de la transición de fases en nanopartículas. El interés por dilucidar la fusión y solidificación no solo pasa por el ámbito científico sino que también implica una utilidad en el desarrollo de

tecnología derivada de controlar ambos procesos, ya que muchas de las técnicas de síntesis de nuevos materiales híbridos, trabajan con nanopartículas que se obtienen de una fase gaseosa, luego líquida y finalmente sólida. Por ejemplo; la deposición química de vapor fotoinducida es un método para recubrir nanopartículas de plata con óxido de silicio [Boies, 2009]; los métodos para producir nanotubos de carbon como ablación láser, arco eléctrico y deposición química de vapor por catálisis utilizan nanopartículas metálicas [Ding, 2004].

Las simulaciones numéricas hechas mediante dinámica molecular brindan información detallada de la situación de las nanopartículas durante la transición, ya que se puede conocer detalles de la estructura en relación al tiempo y a los cambios de temperatura como lo demuestran los estudios realizados mediante esta técnica. Estos estudios han demostrado que la estructura de las nanopartículas metálicas al solidificar, presentan estructuras mayoritariamente icosaédrica, dodecédrica o *fcc* [Chushak, 2001]. Baletto y colaboradores estudiaron la solidificación de Ag_N ($N = 147, 309, 561$ y 923) demostrando que las estructuras a la que solidifican las nanopartículas pequeñas y grandes son preferentemente icosaédrica y *fcc* respectivamente, así como también encontraron que la velocidad de enfriamiento es un factor influyente en el desarrollo de la estructura [Baletto, 2002]. La preferencia estructural de las nanopartículas al solidificarse también depende de la velocidad de enfriamiento, la estructura icosaédrica es mas favorable al enfriar rapidamente la nanopartícula, mientras que al disminuir la velocidad de enfriamiento, las estructuras *fcc* y dodecaédrica son mas favorecidas [Rossi, 2007, Lobato, 2008a]. La solidificación de nanopartículas correspondientes a números no mágicos también fue estudiada mostrando nuevas estructuras basadas en las estructuras regulares (icosaédrica, dodecaédrica y *fcc*) [Tianv, 2009]. Por otro lado, hay evidencias de que la transición comienza preferentemente en la superficie y que el tamaño influye en esta preferencia [Duan, 2007]; y que a su vez la estructura está también influenciada [Nam, 2002]. Sin embargo a todo esto, la transición de fases no ha sido entendida totalmente y aún hay puntos todavía discutibles. De lo cual, el objetivo de esta tesis es tratar de aportar al esclarecimiento de algunos de estos puntos. Tenemos el hecho de que el estudio de la transición de fases muchas veces se concentra en la fusión, debido a que en los materiales *bulk* tradicionalmente así se acostumbra⁶. Aparentemente se dan otras características cuando se comparan los procesos

⁶El punto de solidificación no se considera como característica del material debido a que estos se *superenfrian*.

de solidificación y fusión de nanopartículas además del superenfriamiento por lo que es interesante estudiar ambos procesos [Berry, 2009a, Berry, 2009b]. Además de la transición líquido-sólido, la solidificación conlleva a un cambio estructural de no cristalino a cristalino o no cristalino dependiendo del tamaño, lo que no se da en los sólidos masivos, dándole una connotación mas interesante. La clave de entender esta transición podría estar en estudiar los distintos procesos que conlleva la solidificación, como por ejemplo describe la teoría de nucleación, interpretando las posibles diferencias y similitudes entre las nanopartículas y sus contrapartes *bulk*.

Como se afirmó anteriormente, este es un aporte que trata humildemente de contribuir a la ciencia de los nanomateriales metálicos. El Perú ha sido por siglos uno de los países con mayor producción de metales preciosos en el mundo. Según un estudio de la *GFMS Limited*⁷, nuestro país fue el mayor productor de plata del mundo en el año 2009 con 123.9 millones de onzas seguido por México, China, Australia y Bolivia. Por otro lado, las aplicaciones industriales correspondieron al 48 % de la demanda mundial del metal precioso en el mismo año⁸, lo cual lo posiciona como el sector que mas demanda de plata requiere a nivel mundial. Sin embargo este sector ha demostrado ser sensible a la situación financiera como lo prueba la caída del precio que sufrió la plata por la falta de demanda debido a la crisis económica del 2009. La pérdida se dio mas en sectores de uso final del metal, no obstante sectores como la producción de celdas fotovoltaicas y otras nuevas tecnologías siguieron mostrando crecimiento según el *GFMS*. Estos estudios no solo consolidan a la tecnología convencional como el mayor contribuyente económico en el sector sino que también posicionan al desarrollo científico como un actor económico importante. Esto a mi parecer debe significar un reto para la ciencia en el país, cuyo desarrollo podría destinar al Perú a una nueva ubicación en la industria de los metales y por ende un paso importante al tan anhelado desarrollo.

⁷*GFMS Limited* es la mayor consultora del mercado global de metales preciosos del mundo.

⁸La demanda de plata por parte del sector industrial del 2009 cayó casi 90 millones de onzas con respecto a la demanda del 2008 debido a la crisis, la caída mas importante en 20 años.

Capítulo 2

Transición de fases en metales

En este capítulo vamos a tratar los puntos más importantes de la teoría de transición de fases relacionados al tema de la tesis como lo son la transición líquido-sólido y la teoría de nucleación. También se trataran algunas particularidades acerca de la transición de fases en nanopartículas.

2.1. Transición de fases de primer orden

Los átomos, moléculas o partículas relacionadas a una sustancia sólida o líquida pueden mostrar muchos arreglos diferentes entre sí y cada uno de ellos con distintas propiedades, lo cual constituye una **fase**¹. La transición de fases es un evento físico bastante común y tan cotidiano como cuando el agua hierve. Muchas operaciones en procesos metalúrgicos envuelven a la solidificación y la fusión de metales. La transición se manifiesta por medio de la aparición de nuevas propiedades como por ejemplo el ferromagnetismo y la superconductividad. Nuevas fases cuyas propiedades tienen importantes aplicaciones, aparecen luego de una **temperatura crítica**. Las características termodinámicas de la transición de fase pueden ser muy diferentes. Sin embargo es posible encontrar similitudes en la manifestación de los cambios de las variables termodinámicas durante la transición. De acuerdo estas similitudes pueden distinguirse dos grandes grupos: aquellas que manifiestan discontinuidad de alguna variable de estado característica de

¹Los estados sólido y líquido son mas importantes debido a la posibilidad de mostrar estructuras que definen las propiedades del material.

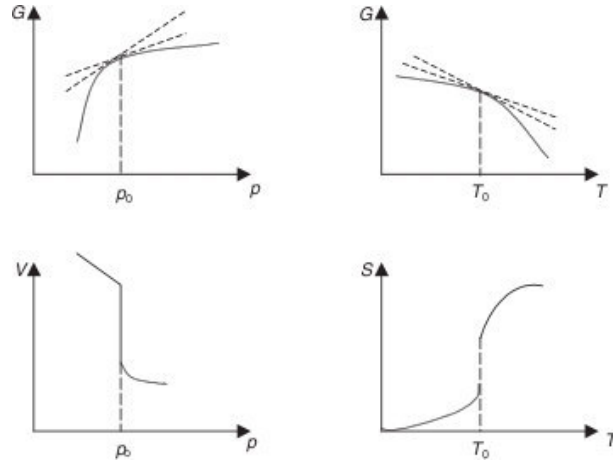


Figura 2.1: Discontinuidad de la entropía y el volumen en la transición.

una fase y otras cuyas variables de estado permanecen continuas durante la transición. Paul Ehrenfest en 1933 propuso una clasificación de las transiciones de fases basadas en los potenciales termodinámicos. Como se sabe, las cantidades termodinámicas como la entropía y el volumen están relacionados con el potencial termodinámico de la siguiente manera² [Papon, 2002]:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.1)$$

En la Fig. 2.1, se muestra como ambas cantidades sufren discontinuidades en la transición mientras que el potencial G es continuo. Las transiciones que presentan esta característica se denominan transiciones de **primer orden**. De la Fig. 2.1, podemos afirmar que ΔS y ΔV son una característica de las transiciones de fase de primer orden. Sabiendo que los potenciales químicos son iguales en la transición, se puede relacionar la ecuación de Gibbs-Duhem³ y $\delta Q = T dS$. El resultado que se obtiene es la relación de *Clausius-Clapeyron*:

$$L = T_0 \frac{dp}{dT} \Delta V \quad (2.2)$$

Donde L es el calor latente. También es muy común definir la transición de primer orden en función de esta cantidad. Las transiciones asociadas con el calor latente son transiciones de primer

²Las ec. 2.1 son obtenidas en el marco del uso del potencial termodinámico de Gibbs

³La ecuación de Gibbs-Duhem para una sola sustancia: $d\mu = -SdT + Vdp$. Esta provee una relación entre las variables intensivas de un sistema.

orden. Por otro lado las transiciones de **segundo orden** son aquellas que se dan sin calor latente ni discontinuidad de la entropía y el volumen. La transición a ferromagnético, superconductor y superfluido son ejemplos de transiciones de segundo orden. Las transiciones de primer orden se diferencian de las de segundo orden debido a que en las transiciones de segundo orden se pasa de una fase a otra sin que las fases coexistan lo que si ocurre con las transiciones de primer orden. En todo caso se logra relacionar la discontinuidad de la energía interna con relación a la temperatura a un cambio de fase de primer orden [Antoni, 2004].

2.2. Transición de fase líquido-sólido en metales *bulk*

Aunque por una parte la transición de fase líquido-sólido (solidificación) y sólido-líquido (fusión) son uno de los fenómenos mas frecuentes en la naturaleza, no existen aún teorías satisfactorias que los describan y que expliquen los mecanismos relacionados. Ya que si bien los puntos de fusión y solidificación son rigurosamente iguales en el equilibrio termodinámico, ambos procesos se dan de manera distinta por lo que no existe una teoría que prediga los fenómenos de la fusión y la solidificación de la forma mas general [Papon, 2002]. El modelo de Lindemann [Lindemann, 2010] nos da un criterio empírico satisfactorio para predecir la fusión de un sólido a un líquido mas no explica completamente el fenómeno. La transición de fase líquido-sólido es una transición de **primer orden** ya que está asociado a una discontinuidad de la entropía que corresponde a un *calor latente* el cual a su vez es un cambio de la energía en la transición. El calor latente L asociado a la transición de fase se define como

$$L = \frac{\delta Q}{m} \quad (2.3)$$

donde δQ es la energía absorbida o liberada por el sistema durante la transición y m es su masa. El calor latente de fusión de la plata es $L_f = 11,28$ kJ/mol. La transición líquido-sólido muestra una característica interesante que es la pre-transición que se da en la superficie. Esto es por ejemplo una capa líquida en la interfaz entre un sólido y su vapor a temperaturas menores a la del punto de fusión. Desde un punto de vista termodinámico la energía libre G_f por unidad de

área para la interfaz de un sólido *mojado* por una capa líquida de grosor d se escribe como

$$G_f = \rho_l \mu_l(T, p)d + \gamma(d) \quad (2.4)$$

donde μ_l y ρ_l es el potencial químico y la densidad del líquido sin considerar la superficie y $\gamma(d)$ es la tensión superficial. En el equilibrio, los potenciales químicos de la fase sólida y de la capa líquida son iguales. Asumiendo que el punto de fusión es T_m , el grosor de la capa líquida sería [Papon, 2002]

$$d = \left(-2\sigma^2 \frac{T\Delta\gamma}{\rho_l L_f (T_m - T)} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

donde σ es una constante cuyo orden de magnitud es la del diámetro de los átomos y $\Delta\gamma = \gamma_{LV} + \gamma_{LS} - \gamma_{SV}$, donde γ_{LV} , γ_{LS} y γ_{SV} son las tensiones superficiales líquido/vapor, líquido/sólido y sólido/vapor. La ecuación (2.5) nos dice que el grosor tiende a ser muy importante en la vecindad de la temperatura de fusión, T_m . Sin embargo decrece exponencialmente conforme se aleja de T_m .

2.2.1. Fusión

Los primeros estudios acerca de la fusión fueron hechos por F. A. Lindemann [Lindemann, 2010] en 1910. Su modelo se basa en el hallazgo empírico el cual nos cuando la temperatura de un sólido se eleva, la amplitud de vibración de los átomos en una red cristalina alrededor de su posición de equilibrio se incrementa. Lindemann propone que cuando la amplitud de la vibración llega a una cierta fracción de la distancia interatómica, el sólido comienza a fundirse. Aunque el modelo es sencillo se aplica a sólidos monoatómicos como los metales. Combinando el modelo de Einstein de un sólido y la hipótesis de Lindemann se obtiene la siguiente ecuación:

$$f^2 = 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{T_m}{k\Theta_E^2 m a_0^2} \quad (2.6)$$

Donde Θ_E es la temperatura de Einstein, a_0 es la contante de red del sólido y f es un factor característico del sólido. Lindemann propuso que f debería ser el mismo para todos los sólidos con la misma estructura cristalina. La ecuación (2.6) es válida para sistemas cristalinos monoatómicos.

Sin embargo este modelo no explica porque la estructura de un sólido de repente pierde su estabilidad en T_m . Otros modelos para describir la fusión se basan en que los defectos en la estructura cristalina son los centros de iniciación de la fusión del sólido. Por ejemplo, Mott and Mackenzie propusieron en 1957 que la densidad de dislocaciones del sólido se incrementa con el aumento de la temperatura y que luego de una cierta temperatura, esta densidad sobrepasaría un umbral crítico que causaría la inestabilidad del cristal y la subsecuente fusión.

2.2.2. Solidificación

La solidificación de un líquido es un fenómeno mas complejo y más aún lo es la cristalización pues es el manifiesto de una ruptura de simetría. Además se conoce que la diferencia estructural entre los cristales y los líquidos proviene de la existencia de un orden poliédrico de corto alcance con simetría de quinto orden en los líquidos [Reichert, 2000]. Mediante el cálculo de las energías libres de las fases sólida y líquida, se puede determinar el punto de solidificación de una sustancia, usando las condiciones termodinámicas que permiten igualar ambos potenciales. Al parecer, la solidificación representa la competición de dos fenómenos: la contracción del líquido y la formación de una estructura periódica. Otro hecho importante que se da en la transición es lo que se conoce como *super enfriamiento* o *sub enfriamiento*, lo cual consiste en retraso de la solidificación por debajo de la temperatura de fusión. El superenfriamiento se da debido a la falta de lugares privilegiados para la nucleación del sólido. Turnbull mostró que el límite absoluto de la temperatura de superenfriamiento es $\Delta T_{max} = 0,18T_m$ donde T_m es el punto de fusión del sólido [Papon, 2002].

Cuando $T < T_m$, el líquido se encuentra en un estado metaestable, es decir superenfriado. Luego cuando el límite de superenfriamiento de un líquido se alcanza y este comienza a cristalizar. En ciertos líquidos, la situación es mas complicada debido a la existencia de la transición vítrea. Algunos materiales forman líquidos de muy alta viscosidad cuando se funden, luego cuando la temperatura se reduce por debajo de la temperatura de fusión, estos no solidifican y permanecen en un estado de superenfriamiento, la viscosidad del líquido se incrementa significativamente cuando la temperatura disminuye y finalmente solidifican en la forma de un *vidrio*, el cual es un estado

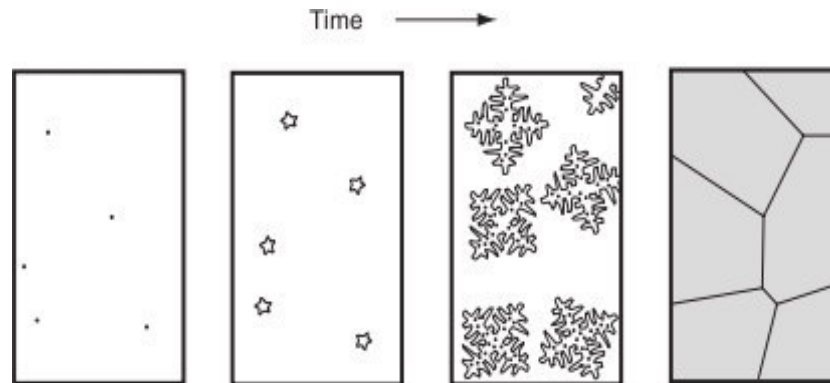


Figura 2.2: Secuencia de la solidificación desde la formación de *microcristalitos* en la fase líquida hasta la solidificación completa.

sólido no cristalino. No obstante, cuando un material se encuentra en estado vítreo, se puede decir que el sistema está fuera del equilibrio y que se halla en un estado de equilibrio termodinámico metaestable, por lo que su descripción es aún mas complicada que el de la cristalización. La teoría de nucleación homogénea es la teoría que describe como es que el líquido se transforma en sólido.

Teoría de nucleación homogénea

La transición líquido-sólido evoluciona en dos etapas marcadas: la formación de núcleos de la nueva fase (nucleación) y el crecimiento de esos núcleos. Para ello es necesaria la creación de una interfaz que separe los núcleos de la nueva fase y la fase madre. Estos núcleos van creciendo mediante la adición de átomos en la interfaz. La razón de crecimiento de los núcleos⁴ es una función de la probabilidad de que los átomos se puedan enlazar a la interfaz. El tamaño de los núcleos, conforme disminuye la temperatura, se incrementa con el tiempo y al final del proceso, la nueva fase queda totalmente formada.

Desde el punto de vista termodinámico, a la nucleación se le asocia con un cambio en la energía libre. La nucleación basicamente tiene dos procesos [Papon, 2002]:

- El pasaje de los átomos o moléculas de una fase a otra o de un estado a otro que corresponda a la variación de la energía libre ΔG_V .

⁴En la Fig. 2.2 se muestra el crecimiento de los núcleos o *cristalitos*.

- La creación de una interfase entre la el núcleo de la nueva fase y la fase inicial, asociado a un cambio de la energía libre ΔG_S .

de lo cual tenemos que:

$$\Delta G_n = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (2.7)$$

Si Δg_V designara la energía libre de formación de una nueva fase por unidad de volumen, donde V es el volumen de de la nueva fase, podemos decir que: $\Delta G_V = V \Delta g_V$. Si asumimos que el proceso de nucleación es iniciada con núcleos esféricos de radio r . Si definimos a γ como la tensión superficial que hay entre el núcleo de la nueva fase y la fase madre, tenemos:

$$\Delta G_V = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V \quad \Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.8)$$

por lo tanto

$$\Delta G_n = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.9)$$

Si Δh_V y Δs_V son los cambios de la entalpía y la entropía respectivamente, asociados con la formación de una unidad de volumen de la nueva fase podemos escribir⁵

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T \Delta s_V \quad (2.10)$$

A la temperatura de solidificación T_m , se tiene que $\Delta h_V = -L_f^V$ donde L_f^V es el calor latente de fusión del material por unidad de volumen (Δh_V es negativo) y $\Delta s_V = -L_f^V / T_m$. Asumiendo que $\Delta T = T_m - T$ es una medida del grado de superenfriamiento del líquido y que la diferencia en el calor específico entre la fase líquida y sólida es cero ($\Delta C_p = 0$), tenemos que:

$$\Delta g_V = -L_f^V \frac{\Delta T}{T_m} \quad (2.11)$$

Usando la ecuación (2.11), podemos escribir la ecuación (2.9) como

⁵En la ecuación (2.10) se usa la relación proveniente del potencial termodinámico de Gibbs: $G(T, p) = H - TS$

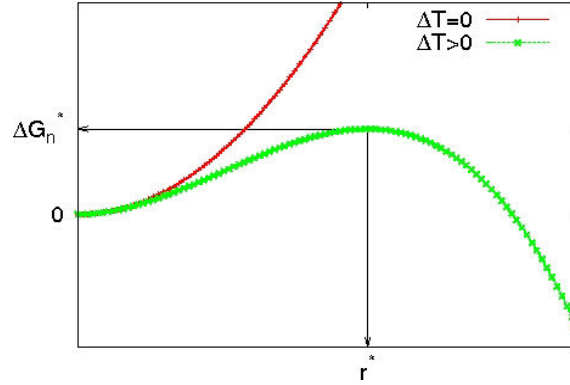


Figura 2.3: Relación entre la energía libre del núcleo de la fase sólida y su radio para grados de superenfriamiento igual a 0 y mayor a 0.

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi}{3}r^3L_f^V\frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2\gamma \quad (2.12)$$

Cuando $T < T_m$, ΔG_n tiene un máximo para $r = r^*$, la formación de núcleos de tamaños mas grandes que resulta en la estabilización de la fase sólida se da cuando ΔG_n decrece y se vuelve negativo. El radio r^* se le denomina radio crítico. Si bien hemos denominado núcleo a las formaciones iniciales de la nueva fase, usando el concepto de del radio crítico, denominamos *embriones* a las formaciones de la nueva fase con radios menores a r^* y *núcleos* a aquellas con radios mayores que r^* . Este se puede calcular facilmente de la ecuación (2.12):

$$r^* = \frac{2\gamma}{L_f^V} \frac{T_m}{\Delta T} \quad \Delta G_n^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 T_m^2}{(L_f^V)^2 \Delta T^2} \quad (2.13)$$

La Fig. 2.3 muestra la relación entre ΔG_n y el radio de los núcleos. El radio r^* es llamado crítico porque cuando el embrión alcanza ese tamaño, bien puede disminuir de tamaño y destruirse o puede aumentar de tamaño y convertirse en núcleo. Por otro lado, ΔG_n^* es la barrera que un núcleo debe de pasar para que la nucleación se de. De las ecuaciones (2.13) podemos calcular aproximadamente el radio crítico para la plata. Los valores se observan en la Fig. 2.4, considerando los valores $\gamma = 143 \text{ mJ/m}^2$ [Jones, 2002] y $L_f^V = 1,0951 \times 10^5 \text{ kJ/m}^3$ en el estado sólido. La Fig. 2.4 muestra que para $\Delta T \approx 300 \text{ K}$ se tiene $r^* \approx 1 \times 10^{-9} \text{ m}$, este valor se incrementando significativamente con el incremento de ΔT .

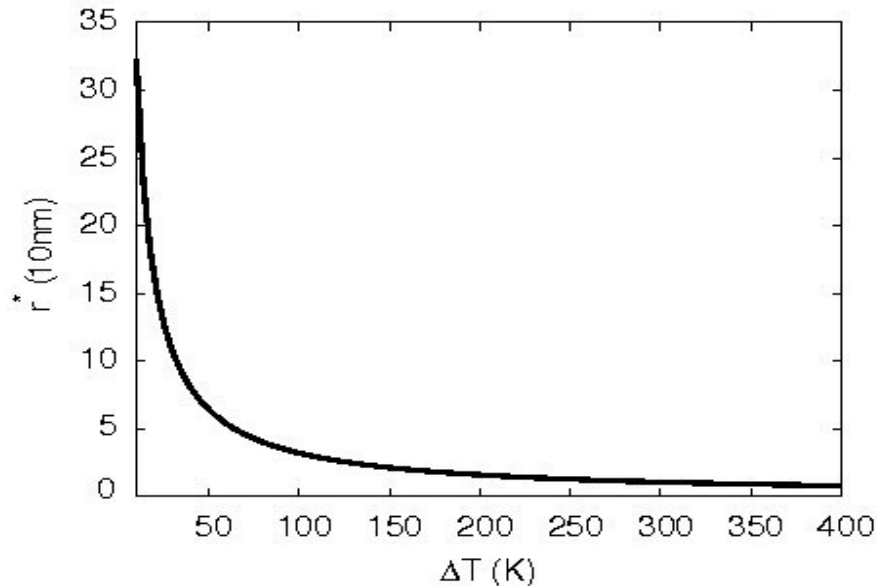


Figura 2.4: Dependencia del radio crítico con el grado de superenfriamiento.

2.3. Particularidades de la transición de fases en nanopartículas metálicas

Por otro lado la transición de fases en materiales con dimensiones nanométricas, como los clusters o nanopartículas, tienen características propias. Una de estas características es la coexistencia de sus fases en el rango de temperatura y presión en las proximidades del *punto de fusión*, en otras palabras, cuando las energías libres de las fases sólida y líquida son iguales. La literatura muestra un vaivén en las fases que adoptan las nanopartículas [Berry, 2009a]. Esto implica que si solo las fases sólida y líquida están involucradas, parte del tiempo la nanopartículas se encontrarán en el estado sólido y el resto del tiempo se hallarán en el estado líquido [Schebarchov, 2005b]. Esta propiedad de los sistemas atómicos pequeños es una consecuencia tanto de la escala de tiempo que al sistema le lleva pasar de una forma relativamente estable a otra, y a la diferencia relativamente pequeña entre las energías libres de los estados favorecidos y desfavorecidos cuando la temperatura y la presión se aproximan pero no alcanzan la condición en la cual ambas energías se hacen iguales [Berry, 2009a].

Como se comentó anteriormente, las nanopartículas cambian de fase de forma distinta a la de

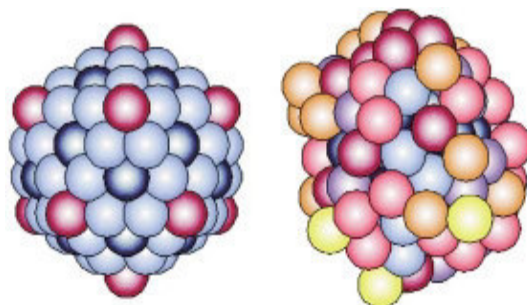


Figura 2.5: Nanopartícula de 147 átomos a $T = 0$ K (figura izquierda) y a una temperatura por encima del punto de fusión. Los colores están relacionados al número de vecinos.

los *bulk*. Sin embargo es posible, debido a su tamaño reducido, estudiar en detalle las excitaciones configuracionales, térmicas y electrónicas⁶ que producen el cambio de fase líquido-sólido en las nanopartículas.

Se muestra que para nanopartículas muy pequeñas, la transición de fase resulta de excitaciones configuracionales. Estas excitaciones son producidas por el cambio de posición de los átomos en la nanopartícula que a su vez ocasiona la transición entre mínimos locales de la superficie de energía potencial correspondiente. Las excitaciones térmicas también influyen en la naturaleza de la transición de fase. Estas excitaciones están relacionadas a la vibración de las nanopartículas [Berry, 2009a]. Las vibraciones de los átomos en la nanopartícula se dan con cierta anarmonicidad, lo cual contribuye al incremento de la entropía en la transición [Berry, 2009a]. Las excitaciones configuracionales y térmicas juegan un papel muy importante en la transición de fase en nanopartículas metálicas. Además el rol del acoplamiento de los electrones produce una gran cantidad de isómeros para una misma nanopartícula metálica conforme se incrementa la energía. Esto quiere decir que cuando la energía de los cluster aumenta, este puede adoptar una gran variedad de estructuras atómicas [Chushak, 2001, Li, 2003a]. Este es un factor muy importante ya que hace a la cinética de la evolución de los clusters un elemento determinante para la estructura de la fase sólida. La coexistencia de fases es aplicable a varios tamaños de clusters, incluyendo sistemas atómicos macroscópicos, debido a que la energía de excitación de un estado de agregación excede la energía atómica térmica en el punto de fusión. El rango de coexistencia se vuelve angosto

⁶Debido a su condición de metales, las excitaciones electrónicas tienen mayor importancia en las nanopartículas metálicas.

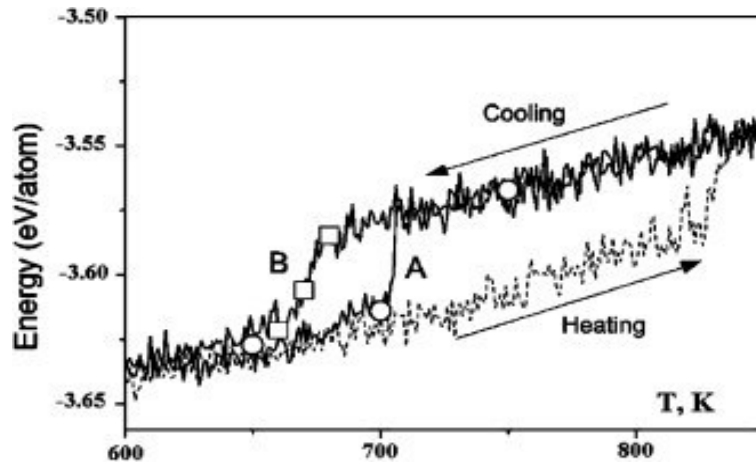


Figura 2.6: Histéresis entre la solidificación y la fusión de Au_{561} usando una razón de enfriamiento y calentamiento de 10^{11} K/s.

para clusters grandes, aunque el principio fundamental del proceso se mantiene. Teniendo en cuenta el tamaño, se da que la transición de fase en los clusters pequeños ocurre sobre un rango de temperatura ancho, donde se dan transiciones sucesivas entre la fase líquida y sólida, siendo totalmente líquido o sólido en determinados instantes durante la transición. Mientras que los clusters mas grandes presentan rangos de transición mas cortos y muestran una superficie líquida que coexiste simultaneamente con un centro sólido a temperaturas por debajo de la transición [Duan, 2007].

Otra característica de la transición de fases en nanopartículas es la histéresis que se da entre las curvas de calentamiento y enfriamiento como se muestra en la Fig. 2.6. Aunque la histéresis se da en los bulk, en las nanopartículas podría tener otra naturaleza. La estructura termodinámicamente favorable para clusters con mas de 100 átomos para el estado sólido es la dodecaédrica cuya simetría tiende a ser *fcc*. Sin embargo, la literatura muestra que estos clusters presentan una propensión a la estructura icosaédrica. Es posible que esto se deba al proceso de enfriamiento, el cual comienza la solidificación desde la superficie y forma una estructura con simetría de quinto orden. La solidificación subsiguiente de las capas internas del cluster lo lleva a adoptar la simetría icosaédrica aunque este tipo de estructura no sea la mas estable termodinámicamente. La velocidad finita de transición entre las estructuras icosaédrica y dodecaédrica es lo que produce la histéresis en el calentamiento y enfriamiento de los clusters metálicos. La transición entre

ambas estructuras resulta de un reordenación de los átomos del cluster y esta temperatura de fusión es superior a la temperatura de la barrera de transición dodecaedro-icosaedro, por lo cual ambas estructuras pueden participar de los procesos de solidificación y fusión [Berry, 2009b]. Relacionado con la transición de fases de estos sistemas, está el hecho bastante bien estudiado de la diferencia de las propiedades como el punto de fusión, punto de solidificación, capacidad calorífica, calor de fusión, calor de cristalización, etc [Alonso, 2005]. Además se conoce que estas propiedades, así como otras no mencionadas anteriormente, son muy sensibles al tamaño; a tal punto de que la diferencia de un átomo puede hacer la diferencia.

Baletto y colaboradores han resumido las principales características en las que difieren la transición líquido-sólido entre metales *bulk* y nano [Baletto, 2005]:

- El punto de fusión se reduce dependientemente al tamaño.
- El calor latente de fusión es más pequeño.
- La transición no se da de manera abrupta a una temperatura definida, si no mas bien, suavemente sobre un rango de temperatura donde las fases sólida y líquida pueden coexistir.
- La capacidad calorífica puede ser negativa dentro de una colectividad microcanónica.
- La transición depende de la estructura de la nanopartícula y su orden químico.

Una gran cantidad de esfuerzos se han hecho para tratar de explicar y describir la dependencia del punto de fusión de las nanopartículas con su tamaño. Uno de los principales y mas sencillos es la propuesta por Buffat y Borel [Buffat, 1976]:

$$T(N) = T_{bulk} \left(1 - \frac{C}{N^{1/3}} \right) \quad (2.14)$$

Donde C es una constante relacionada con el calor latente de fusión de la plata y la energía de la interfaz líquido-sólido. Sin embargo trabajos mas recientes proponen expresiones mas exactas como la de Chushak y Bartell, los cuales no toman en cuenta la igualdad de los potenciales químicos de las fases sólido y líquido. Ellos calculan la depresión del punto de fusión a partir de la ecuación de Clapeyron

$$\ln[p_i^\Delta(T)] = \ln[p_i^\Delta(T_o)] + \int_{T_o}^T [L_i(T)/RT^2]dT \quad (2.15)$$

donde la presión de vapor p_i^Δ se refiere a la presión de vapor que la fase condensada i experimenta a una presión estandar p^o , y $L_i(T)$ es el calor molar de vaporización o sublimación la cual es dependiente de la temperatura. Las presiones de vapor de las partículas son aumentadas por las presiones de Laplace ejercidas sobre ellas, como expresa la ecuación de Kelvin

$$\ln[p_i(T, r_i)] = \ln[p_i^\Delta(T)] + \int_{p^o}^{p^o + p_L} [\bar{V}_i/RT]dp \quad (2.16)$$

donde r_i es el radio de la partícula y p_L es la presión de Laplace. Luego asumen que los volúmenes molares (\bar{V}_i), los calores de vaporización y sublimación (L_i) y las tensiones superficiales (σ_i) son funciones lineales de la temperatura y presión mediante expansiones entorno a $(T_o + \Delta T, p^o + \Delta p)$ y $(T_o + \Delta T)$. Relacionando las expansiones de \bar{V}_i , L_i y σ_i con las ecuaciones (2.15) y (2.16) obtuvieron las ecuaciones que junto al modelo del cascarón líquido resultó en [Chushak, 2001]

$$1 - \frac{T(N)}{T_{bulk}} = \frac{2}{\rho_l L_f} \left\{ \frac{\gamma_{LS}}{r - \delta} + \frac{\gamma_{LV}}{r} \left[1 - \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.17)$$

donde ρ_l , ρ_s y δ son las densidades en el estado líquido, sólido y el grosor de la capa líquida respectivamente. La ecuación (2.17) es mas precisa que la ecuación (2.14). Sin embargo se sabe que a tamaños pequeños se encuentran irregularidades que no se ajustan a la ecuación (2.17) [Breux, 2003]. También se ha encontrado que las nanopartículas pequeñas de *números mágicos* tienen puntos de fusión altos que no corresponderían a la ecuación (2.17) [Joshi, 2009].

A pesar de que las nanopartículas se distinguen de los *bulk* en muchos aspectos, los conceptos de líquido y sólido pueden ser transferidos a sistemas pequeños, haciendo posible el estudio de la transición de fases en nanopartículas bajo ese marco.

Capítulo 3

Método de la simulación con dinámica molecular

En el presente capítulo se verán las bases de la simulación hecha mediante dinámica molecular revisando los aspectos importantes de la técnica. También se expondrá los detalles de la simulación de la transición de fase de las nanopartículas. Finalmente se detallará las herramientas usadas para el estudio de la estructura.

3.1. Dinámica molecular

Este método fue desarrollado debido al creciente uso de los métodos numéricos y simulaciones por computadora que comenzaban a ser implementados a inicios y mediados de la década de los 50. Sus iniciadores fueron Alder y Wainwright, que en 1957 reportaron una transición de fases sobre un sistema de esferas rígidas [Alder, 1957] y en 1959 describieron un método que denominaron *Molecular Dynamics*, el cual resolvía numéricamente un sistema de ecuaciones de movimiento con el cual era posible calcular el comportamiento de varios cientos de partículas que interactuaban clásicamente [Alder, 1959]. En 1964, Rahman implementó con éxito el potencial Lennard-Jones a dinámica molecular, ya que hasta entonces este potencial sólo era posible usarlo en simulaciones Monte Carlo [Allen, 1987]. Otro hito importante fue el trabajo realizado por Loup

Verlet, que usó el potencial Lenard-Jones para calcular el diagrama de fases del argón en 1967 [Verlet, 1967]. Luego el desarrollo de la simulación computacional mediante dinámica molecular se dio rápidamente. Ya en la década de los 70 se comenzó a simular sistemas mas complejos como las proteínas [Levitt, 1975]. Actualmente dinámica molecular es usada en diversos campos como en el estudio de líquidos, defectos, fracturas, superficies, nanopartículas, fricción, biomoléculas, etc. Dinámica molecular realiza una descripción *real* del movimiento de los átomos, lo que permite explorar propiedades macroscópicas dinámicas a través de la simulación microscópica. Además nos permite examinar cambios estructurales y térmicos en cualquier instante de la simulación, hecho que es difícil de realizar experimentalmente.

Este método se basa en que el estado microscópico de un sistema sea descrito en términos de la posición y el momento del conjunto de partículas que lo constituyen, es decir, de los átomos o moléculas. La aproximación de Born-Oppenheimer nos permite expresar el Hamiltoniano del sistema en función de las variables nucleares sin tomar en cuenta a los electrones. Y por último asumimos que una descripción clásica del sistema es adecuada, entonces el Hamiltoniano que describa el sistema de N partículas es

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ y $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ siendo \mathbf{q}_i y \mathbf{p}_i las coordenadas generalizadas y momentos de cada átomo i . Las coordenadas generalizadas \mathbf{q} son, para la mayoría de sistemas atómicos, simplemente las coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i de cada uno de los átomos en el sistema. Como se conoce usualmente la energía cinética puede expresarse así

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (3.2)$$

donde m_i es la masa de los átomos y α indica las distintas componentes (x, y, z) del momento de un átomo i . Conocido el hamiltoniano, se puede conocer las ecuaciones movimiento que gobernarán por completo la evolución del sistema en el tiempo y en el espacio. Entonces el método de dinámica molecular consiste en resolver estas ecuaciones, que son un sistema de

ecuaciones diferenciales.

3.1.1. Potencial de interacción atómica

La naturaleza física del movimiento de las partículas se encuentra en la manera de como ellas interactúan, es decir, de las fuerzas que actúan sobre ellas debido a su interacción. Por eso el potencial de interacción atómica juega un papel muy importante desde el punto de vista físico. Hay una gran variedad de modelos que se han planteado para estimar las fuerzas entre los átomos [Daw, 1983, Daw, 1984, Finnis, 1984, Rosato, 1989]. La idea de estos modelos es encontrar una forma sencilla de relacionar la estructura atómica y electrónica sin recurrir al complejo tratamiento del cálculo mediante primeros principios. Entonces el objetivo es usar una aproximación que permita evitar el problema de los grados electrónicos de libertad y mover los núcleos de acuerdo a una función de potencial $V(r_{ij})$. La forma analítica de $V(r_{ij})$ es constituida por un número de funciones, las cuales tratan de representar toda la física y la química de la interacción. $V(r_{ij})$ depende de las coordenadas de los átomos y de factores relacionados a cantidades geométricas que deben ser hallados mediante la parametrización de $V(r_{ij})$ con datos experimentales [Allen, 1987].

En el caso de los metales, el desarrollo de potenciales está basado en el concepto de densidad, de tal manera que la energía cohesiva de un átomo aumente rápido cuando la densidad disminuya y lenta cuando la densidad aumente. Los potenciales tipo glue method, embedded atom method y Finnis-Sinclair definen la función de potencial como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{(j \neq i)}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N U(n_i) \quad (3.3)$$

donde

$$n_i = \sum_{(j \neq i)}^N \rho(r_{ij})$$

La función $\phi(r)$ es de tipo par y $U(n)$ es la energía de un átomo debida a la densidad electrónica a su alrededor. Aunque los potenciales antes mencionados comparten la misma forma analítica, difieren bastante en el procedimiento usado para construir las tres funciones $\phi(r)$, $\rho(r)$

y $U(n)$ [Ercolessi, 1997].

En 1985, Car y Parrinello desarrollaron un método poderoso denominado *first- principles* or *ab initio molecular dynamics*, para realizar simulaciones con dinámica molecular donde los iones se mueven clásicamente pero bajo la acción de fuerzas obtenidas de resolver la estructura electrónica, eliminando así la necesidad de potenciales empíricos¹ aunque a expensas de un alto costo computacional [Car, 1985]. Sin embargo el método *ab initio* está aún lejos de reemplazar a los potenciales empíricos debido a que *ab initio* solo puede simular sistemas con poco mas de 1000 átomos y su tiempo de simulación está en el orden de los picosegundos, por otro lado los potenciales empíricos pueden simular sistemas con millones de átomos y su tiempo de simulación está en el orden de los nanosegundos; la ventaja está en que muchos problemas envuelven una cantidad de átomos muy grande y que se dan en intervalos de tiempo extensos lo que solo puede ser atacado usando potenciales empíricos.

Potencial Tight Binding-Second Moment Approximation

El modelo tight binding describe la interacción entre iones como la suma de un término de enlace efectivo mas un potencial repulsivo de corto alcance; esta es la base sobre la cual se basan varios potenciales, entre ellos el potencial tight binding-second moment approximation (TB-SMA) [Cleri, 1993] el cual se usó en esta tesis.

Se conoce que las energías de enlace de metales de transición obtenidas en los experimentos son aproximadamente proporcionales al ancho medio de densidad de estados (DDE) el cual esta descrito por el segundo momento de DDE, $\sqrt{\mu_2}$ [Allan, 1979]. El modelo tight binding, en el caso de los metales de transición, infiere que bajo la restricción de neutralidad de la carga local, los primeros momentos pueden ser escritos mediante una expresión analítica siempre que las sumas esten restringidas a solo los primeros o segundos vecinos según sea la estructura [Cleri, 1993]. La bandas electrónicas d (se sabe que las propiedades cohesivas de los metales de transición se generan de la banda d de DDE) pueden ser descritas por una base de integrales *hopping*, siendo los

¹Los potenciales tipo glue method, embedded atom method, Finnis-Sinclair y tight binding se denominan también como emperíricos o semi empíricos ya que la forma analítica del potencial es parametrizada para que se ajuste propiedades como las constantes elásticas y la energía de formación de vacantes.

momentos combinaciones lineales de estas integrales, en particular, el segundo momento puede ser escrito por la suma de los cuadrados de las integrales *hopping*. Ya que las integrales *hopping* son funciones que solo dependen de las distancias entre los átomos i y j , la energía de enlace, la cual es proporcional a $\sqrt{\mu_2}$, puede ser expresada para un átomo i como

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right\}^{1/2} \quad (3.4)$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j , $r_0^{\alpha\beta}$ es la distancia entre primeros vecinos en la red $\alpha\beta$; ξ es una integral *hopping* efectiva y q describe su dependencia sobre la distancia interatómica relativa. Para asegurar la estabilidad del sistema, se necesita un término de interacción repulsiva. Este se asume que sea una interacción entre pares y descrita por la suma de repulsiones entre iones tipo Born-Mayer

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \quad (3.5)$$

el cual se origina por el incremento de la energía cinética de los electrones de conducción que se encuentran atrapados entre dos iones próximos; el parámetro p está relacionado a la compresibilidad del bulk metálico. Los parámetros ξ , A , p , r_0 y q son ajustados a los valores experimentales de la energía cohesiva, parámetro de red y constantes elásticas independientes en la estructura cristalina apropiada a $T = 0$ K. Entonces la energía total del sistema es

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (3.6)$$

Los parámetros ξ , A , p , r_0 y q para algunos de los metales con los que trabajaron Cleri y Rosato [Cleri, 1993] se muestran en el cuadro 3.1

Este potencial es usado en diversos trabajos de investigación relacionados al comportamiento de metales en la nanoescala [Andreazza, 2010, Pastewka, 2010].

Cuadro 3.1: Parámetros de los potenciales TB-SMA para metales de transición, Al y Pb.

Metal	ξ (eV)	A (eV)	p	r_0 (Å)	q
Ag	1.178	0.1028	10.928	4.085	3.139
Ni	1.070	0.0376	16.999	3.523	1.189
Rh	1.660	0.0629	18.450	3.803	1.867
Au	1.790	0.2061	10.229	4.079	4.036
Pb	0.914	0.0980	9.5760	4.951	3.648
Al	1.316	0.1221	8.6120	4.050	2.516
Cu	1.224	0.0629	10.960	3.615	2.278

3.1.2. Integración numérica de las ecuaciones de Newton

Dinámica molecular resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento de N partículas que interaccionan entre sí mediante cierto potencial; la resolución de estas ecuaciones se hace a través de un algoritmo de integración numérica el cual constituye la parte central del método. Existen una diversidad de algoritmos de integración [Verlet, 1967, Gunsteren, 1967, Gear, 1966], entre ellos uno de los mas eficientes y mas usados es el algoritmo de Gear predictor-corrector [Gear, 1971], el cual se describe someramente a continuación.

Como se sabe la trayectoria clásica es continua, entonces podemos hacer una estimación de las posiciones, velocidades, etc. en el tiempo $t + \delta t$ mediante una expansión de Taylor de la siguiente manera [Allen, 1987]:

$$\bar{r}_p(t + \delta t) = \bar{r}(t) + \delta t \bar{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \bar{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \bar{b}(t) + \dots$$

$$\bar{v}_p(t + \delta t) = \bar{v}(t) + \delta t \bar{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \bar{b}(t) + \dots$$

$$\bar{a}_p(t + \delta t) = \bar{a}(t) + \delta t \bar{b}(t) + \dots$$

$$\bar{b}_p(t + \delta t) = \bar{b}(t) + \dots$$

El subíndice denota estos valores como *valores precedidos*. Como se observa obtenemos las posiciones, velocidades, aceleración, etc. en un tiempo posterior. Sin embargo, las ecuaciones anteriores no generan trayectorias correctas conforme el tiempo avanza porque no hemos introducido las ecuaciones de movimiento, esto se hace a través del paso corrector. Las posiciones precedidas $\bar{r}_p(t + \delta t)$ se utilizan para estimar las fuerzas² en el tiempo $t + \delta t$ y por tanto las aceleraciones en ese tiempo, a la que denominamos *aceleraciones corregidas*, $\bar{a}_c(t + \delta t)$. Estos valores se comparan con las aceleraciones precedidas y se estima un error

$$\Delta \bar{a}(t + \delta t) = \bar{a}_c(t + \delta t) - \bar{a}_p(t + \delta t)$$

el cual es utilizado para corregir los *valores precedidos*

$$\bar{r}_c(t + \delta t) = \bar{r}_p(t + \delta t) + c_0 \Delta \bar{a}(t + \delta t)$$

$$\bar{v}_c(t + \delta t) = \bar{v}_p(t + \delta t) + c_1 \Delta \bar{a}(t + \delta t)$$

$$\bar{a}_c(t + \delta t) = \bar{a}_p(t + \delta t) + c_2 \Delta \bar{a}(t + \delta t)$$

$$\bar{b}_c(t + \delta t) = \bar{b}_p(t + \delta t) + c_3 \Delta \bar{a}(t + \delta t)$$

Entonces se entiende que los valores $\bar{r}_c(t + \delta t)$, $\bar{v}_c(t + \delta t)$, etc. son una mejor aproximación a los valores reales. Gear sugiere el mejor criterio de elegir los valores de los coeficientes c_0 , c_1 , c_2 y c_3 [Gear, 1966, Gear, 1971]. En la descripción anterior se ha utilizado cuatro cantidades para desarrollar las ecuaciones, por lo que el algoritmo recibe el nombre de Gear predictor-corrector de 4^{to} orden³. Si se emplean más derivadas de la posición, los valores de los coeficientes cambian también. En resumen el algoritmo se reduce en:

- (a) Predecir las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. en el tiempo $t + \delta t$ usando los valores actuales de esas cantidades.

²De las posiciones $\bar{r}_p(t + \delta t)$ se calculan las distancias entre los átomos. Estas distancias se utilizan para calcular las energías de interacción (ver Sec. 3.1.1) y luego las fuerzas.

³Si utilizamos un número n de derivadas de la posición, se dice que el algoritmo es de orden n . Sin embargo se comprueba que la eficacia del algoritmo no aumenta significativamente más allá del 5^{to} orden.

- (b) Calcular las fuerzas y por tanto las aceleraciones de las nuevas posiciones.
- (c) Corregir las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. a partir de las nuevas aceleraciones.
- (d) Calcular las variables que sean de interés, tales como la energía, parámetros de orden, los cuales se guardan antes de volver al paso (a).

En general un buen algoritmo es rápido, permite el uso de un paso de integración largo δt que satisfaga las leyes de conservación de la energía y momento, y por último debe ser sencillo de programar. Todas esas características describen en gran medida un buen algoritmo que le permitirá al software realizar un buen desempeño.

3.1.3. Condiciones periódicas de contorno

Un problema importante que se presenta en dinámica molecular es el de los contornos o bordes. Un borde es donde nuestro sistema a simular termina, y los átomos cerca del borde tendrán menos vecinos que los átomos del interior, en otras palabras nuestro sistema estará rodeado por superficies. El problema está en que si hacemos la simulación de esa manera, la situación no sería realista. La razón es que por más grande que sea nuestro sistema, el número de átomos sería pequeñísimo en comparación al número de átomos contenidos en una pedazo de materia macroscópica y la relación entre el número de átomos en la superficie con el número total de átomos sería mucho mayor que en la realidad, causando que los efectos de la superficie sean mas importante de lo que deberían ser [Ercolessi, 1997].

El problema de la superficie se soluciona mediante la implementación de condiciones periódicas de contorno. Esto consiste en colocar las partículas en una caja, y esta caja es replicada a través de todo el espacio formando una red infinita. En el curso de la simulación; mientras que las partículas se van moviendo en la caja central, sus imágenes periódicas que se encuentran las cajas vecinas se van moviendo en exactamente la misma forma. Realmente no hay contornos en la caja central y no partículas en la superficie. La caja simplemente forma un sistema de ejes conveniente para medir las coodenadas de las partículas [Allen, 1987].

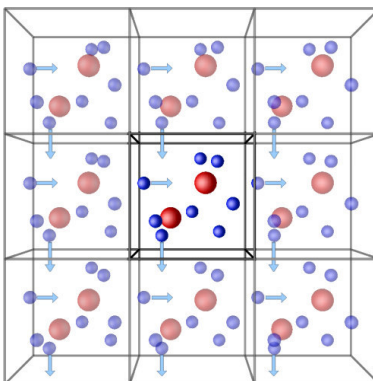


Figura 3.1: Representación tridimensional de las condiciones de contorno periódicas.

En la Fig. 3.1, se muestra una representación de la caja central y sus imágenes periódicas. Cuando una partícula deja la caja central, su imagen ingresa a esta por lo que no es necesario guardar las coordenadas de todas las imágenes de la simulación, solo las partículas de la caja central. En esta tesis no se hecho uso de las condiciones periódicas de contorno debido a que se trabajo con un número finito de partículas en el sistema.

3.1.4. Simulación na colectividad canónica

En dinámica molecular es posible realizar simulaciones usando diversas colectividades estadísticas. Entre ellos se encuentra la colectividad microcanónica, canónica, isobárica-isotérmica, etc. La colectividad microcanónica es la mas sencilla de realizar debido a que se consigue empleando un adecuado paso de integración⁴ sin mas arreglos adicionales al algoritmo. Por otro lado, la realización de la colectividad canónica es más compleja que el caso de la simulación microcanónica, ya que se requiere añadir arreglos en el algoritmo para controlar la temperatura. El algoritmo que propone Andersen [Andersen, 1980] consiste en crear fluctuaciones en la energía del sistema para mantener la temperatura constante. Estas fluctuaciones se dan mediante la introducción de fuerzas estocásticas que actúan sobre los átomos del sistema y que cambian su energía cinética. Cada colisión estocástica es un evento instantáneo que afecta el momento de una partícula. Entre cada colisión el estado del sistema evoluciona de acuerdo a

⁴El paso de simulación debe ser menor que el periodo de oscilación natural de los átomos.

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = - \sum_{j(\neq i)} \hat{\mathbf{r}}_{ij} u'(r_{ij}) \quad (3.7)$$

donde $u'(r_{ij})$ es la derivada de la energía potencial con la que interaccionan los átomos posicionados en \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , así mismo $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ es el vector unitario en la dirección $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Cuando hay una colisión, a la ecuación 3.7 se le añade un término que corresponde a la colisión estocástica.

Para realizar la simulación, primero debemos de escoger valores numéricos de dos parámetros; T y ν . El primer parámetro T es la temperatura a la cual se desea tener al sistema. El parámetro ν es la razón media en la que cada partícula sufre una colisión estocástica. Entonces la probabilidad de que una partícula sufra una colisión en en algún pequeño intervalo de tiempo Δt es $\nu \Delta t$. Los tiempos en los cuales cada partícula sufre una colisión son decididos antes de la simulación. Para ello se utilizan números aleatorios que generán los valores de los intervalos de tiempo entre cada colisión sucesiva, estos intervalos están distribuidos según

$$P(t) = \nu e^{-\nu t} \quad (3.8)$$

donde $P(t)\Delta t$ es la probabilidad de que un intervalo entre colisión se encuentre entre t y $t + \Delta t$. Entonces se escogen un conjunto de posiciones y momentos iniciales, $\mathbf{r}^N(0)$ y $\mathbf{p}^N(0)$, y se integran las ecuaciones de movimiento hasta que ocurra la primera colisión estocástica. Supongamos que la partícula que sufre la colisión es i . El valor del momento de la partícula i después de la colisión es escogida al azar de una distribuy'on de Boltzman a una temperatura T . el cambio del momento se da instantáneamente. Las otras partículas no son afectadas por la colisión. Entonces las ecuaciones de movimiento de las demás partículas son integradas hasta la próxima colisión. Luego este proceso se repite.

El valor de ν se estima como

$$\nu = \nu_c / N^{2/3} \quad (3.9)$$

donde ν_c es la frecuencia de colisión real para una partícula y N es el número de partículas. Para N muy grande, la frecuencia de colisión estocástica es mucho mas pequeña que la frecuencia de

colisión intermolecular. Por ello, casi todo el tiempo las partículas se moverán según las ecuaciones de conservación del movimiento para un sistema cerrado. Las interrupciones estocásticas serán poco frecuentes, pero harán que la energía del sistema se relaje a un valor apropiado para la temperatura T a una razón apropiada para un sistema de N partículas y causará que la energía fluctúe entorno a su de equilibrio de acuerdo a una colectividad canónica.

3.2. Detalles de la simulación

Como se comentó en el Capítulo 1, el método utilizado para desarrollar la presente tesis se denomina dinámica molecular, cuyos principios se describieron en la Sección 3.1. La simulación con DM fue realizado usando el código clásico de dinámica molecular *XMD* (ver Sección A.1), originalmente fue desarrollado en la Universidad de Connecticut por Rifkin [Rifkin UConn]. El potencial de interacción atómica usado fue el propuesto por Cleri y Rosato [Cleri, 1993].

Primero se definió la caja de simulación (ver Sec. 3.1.3). La caja de simulación usada fue un cubo de 80 Å de arista⁵. El tipo de simulación bajo el cual se llevaron a cabo todos los experimentos numéricos fue en el marco del ensemble canónico (ver Sec. 3.1.4), es decir a volumen V , número de partículas N y temperaturas T constantes (ensemble NVT). El paso de integración de las ecuaciones de movimiento, en adelante denominado como paso de tiempo δt , que se usó, teniendo en cuenta el potencial, fue $\delta t = 2$ fs. La discusión acerca de su valor se encuentra en la Sec. 3.1.4.

Las nanopartículas objeto de investigación en el presente trabajo son los llamados icosaedros mágicos de Mackay. El número de átomos en estas nanopartículas se obtiene mediante la relación

$$Ico(n) = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1$$

donde n es el número de capas. Con $n=1:11$ se obtiene la secuencia de números mágicos ($N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871$ y 5083).

⁵En el caso de la simulación de nanopartículas, las dimensiones de la caja se fijan con fines simplemente referenciales ya que no se usan condiciones periódicas de contorno.

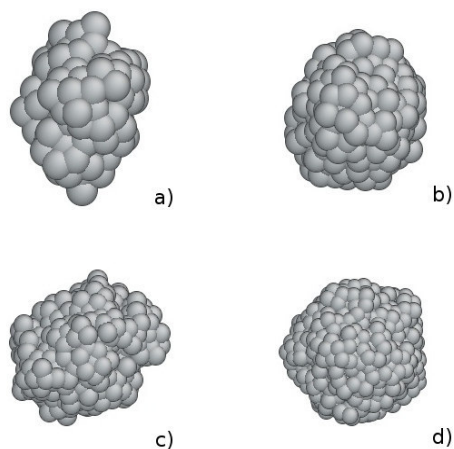


Figura 3.2: Imágenes de las nanopartículas a) Ag_{147} , b) Ag_{309} , c) Ag_{561} y d) Ag_{923} a una temperatura de 1000 K.

Las nanopartículas de Ag_N , con número de átomos mencionados, fueron construidas mediante la agregación en el espacio a partir de una celda elemental de estructura *fcc* como semilla siguiendo un contorno aproximadamente esférico utilizando el programa utilitario *MxSoft* (ver Sección A.3) [Lobato, 2008b]. Las NP se ubican dentro de la caja de simulación, aproximadamente en el centro de la caja. El volumen de la caja es significativamente mayor que el volumen de la NP, de tal manera que hay suficiente espacio para que las NP puedan adquirir la morfología requerida de acuerdo a las condiciones impuestas. Todas estas nanopartículas fueron *termalizadas* (o expuestas a un baño térmico) a temperaturas por encima de su temperatura de fusión, a 1000 K, durante 500000 pasos de tiempo (1 ns), con la finalidad de asegurar la estabilidad de los sistemas a esa temperatura. Debido a que se conoce que la temperatura de fusión de las nanopartículas es mas baja que la de la plata bulk [Alonso, 2005], se monitoreo su estado mediante la visualización de sus estructuras atómicas con ayuda del programa *Atomeye* (ver Sección A.2) [Li, 2003b], como se observa en la Fig. 3.2. Haciendo la comparación con la Fig. 2.5, se nota que las nanopartículas se encuentran en estado líquido debido a que no presentan el ordenamiento propio del estado sólido. La idea de revisar las estructuras de las nanopartículas al ser termalizadas a 1000 K es cerciorarse de que no haya deformación plástica o evaporación de átomos, lo que sucede a temperaturas mas altas sobre todo en las nanopartículas mas pequeñas ($N < 561$). La deformación plástica y la evaporación de átomos implican configuraciones estructurales correspondientes a estados

excitados bastante alejados energéticamente de aquellos en los cuales se considera que el sistema se encuentre en estado líquido. Los estados excitados relacionados con deformaciones plásticas y evaporación de átomos corresponden a procesos diferentes al de la transición líquido-sólido, por lo que se evita que las nanopartículas presenten ambos. Sin embargo la elección de la temperatura inicial para comenzar el enfriamiento, no influye en el estudio de la transición ya que como se verá en la sección posterior, los puntos de solidificación de las nanopartículas están por debajo de 1000 K.

Luego de que se obtuvieron las nanopartículas termalizadas a 1000 K se inicia un ciclo de enfriamiento y calentamiento. El proceso de enfriamiento fue hecho en etapas, donde la disminución de la temperatura entre cada etapa fue de 25 K. Cada una de estas etapas fue simulada a temperatura constante durante 20000 pasos de tiempo. El decremento de temperatura y el tiempo durante este, define una tasa de cambio igual a $6,25 \times 10^{11}$ K/s (0.625 K/ps)⁶. En la Fig. 3.3 se ilustra el proceso mediante un esquema. Como se explicó, cada etapa del proceso se dio a temperatura constante y con una duración de 0.04 ns (o 20000 pasos de simulación), que es lo que representa cada *peldaño* en la figura. Se ha notado que luego de cada variación de la temperatura el sistema necesita aproximadamente 10000 pasos de DM para alcanzar el nuevo equilibrio a temperatura actual. Esto se deduce mediante el monitoreo de la amplitud de oscilaciones tanto de la energía como de la temperatura. La energía fluctúa entorno a cierto valor, por lo que se puede relacionar la temperatura del sistema con una determinada energía. Por último promediamos los valores de la energía de cada *peldaño* lo que nos permite construir la curva calórica del proceso. Para la promediación de la energía se han considerado las ultimas 20000 pasos en cada etapa de enfriamiento. Durante todo el proceso de enfriamiento además de la energía total E_t , potencial E_p y cinética E_c se guardan los datos en formato binario cada 40 ps con la finalidad de posterior procesamiento. Estos datos contiene las posiciones y velocidades de todas los átomos.

Una vez alcanzada la temperatura de 300 K, el proceso de enfriamiento se dio por finalizado. Luego se guardaron las configuraciones de las nanopartículas a esa temperatura, para ser utilizadas

⁶La velocidad de enfriamiento utilizada en este proceso es 2 ordenes mas alta que la velocidad *real* estimada por Baletto de aproximadamente 1×10^9 K/s [Baletto, 2005]. Esto se debe a que en esta etapa la prioridad es simular la transición, teniendo Baletto otros objetivos utilizando una velocidad mas baja.

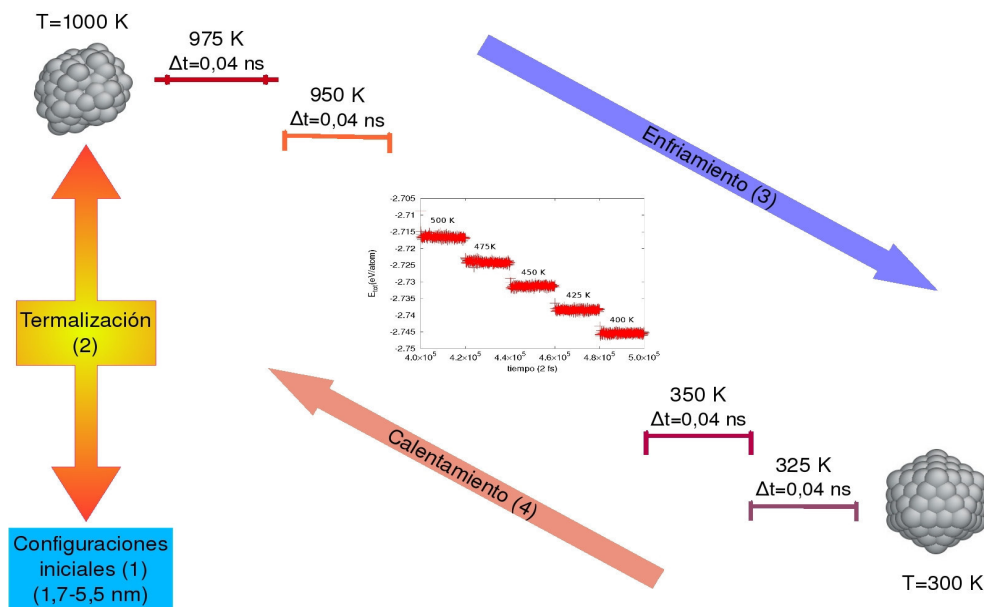


Figura 3.3: Esquema de la simulación del calentamiento y enfriamiento de las nanopartículas (ver Fig. A.2).

como punto de partida en el proceso de calentamiento. Este proceso fue realizado análogamente al del enfriamiento, es decir con el mismo paso de tiempo y la misma tasa de 6.25 K/ps . El rango de temperatura del proceso de calentamiento fue de 300 hasta 1000 o 1200 K para las nanopartículas mas grandes.

3.3. Análisis estructural

Básicamente se utilizaron dos técnicas para el análisis de las estructuras. La **función de distribución par** y el **análisis de pares** son dos técnicas bastante usadas para este fin, las cuales serán descritas a continuación.

3.3.1. Función de distribución par

La función de distribución par se utiliza para obtener información acerca de la estructura de los sistemas a estudiar. Esta función es proporcional a la probabilidad de encontrar un átomo en un cascarón esférico a una distancia r de un átomo de referencia como se muestra en Fig. 3.4 y se

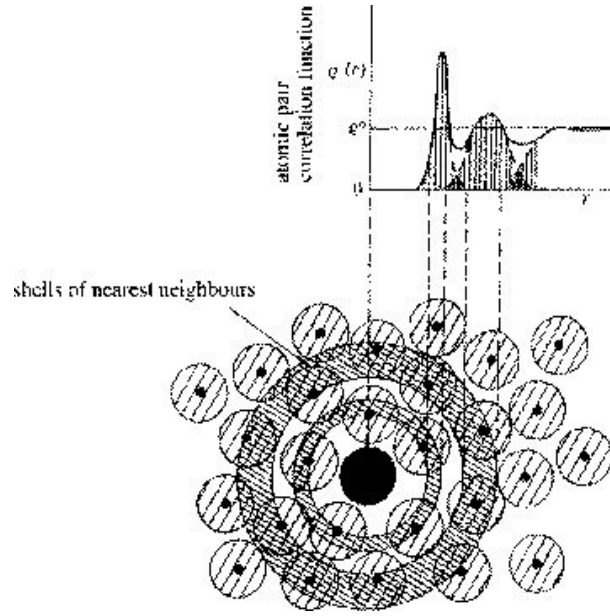


Figura 3.4: Relación entre los picos de la función de distribución par y la estructura atómica [Gould, 2006].

define de la siguiente manera [Gould, 2006]

$$g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=0}^N \frac{n_i(r)}{4\pi r^2 \rho(\Delta r)} \right\rangle \quad (3.10)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad, $n_i(r)$ es el número de átomos en la capa esférica entre r y $r + \Delta r$. Por lo general las estructuras en 3 dimensiones se describen por medio de los picos de Bragg de sus patrones de difracción. Sin embargo, los materiales de baja dimensionalidad, como las nanopartículas, no presentan orden de largo alcance ni simetría traslacional de los cristales convencionales. Por ello la función de distribución par se muestra como una alternativa para la determinación de su estructura [Petkov, 2003]. Esta función se relaciona con el factor de estructura $S(Q)$ por la ecuación

$$g(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q=0}^{Q=Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \text{Sen}(Qr) dQ \quad (3.11)$$

donde Q es la magnitud del vector de onda. La función estructura $S(Q)$ está relacionada con la parte coherente, $I^{coh}(Q)$, del difractograma

$$S(Q) = 1 + \frac{I^{coh}(Q) - \sum c_i |f_i(Q)|^2}{|\sum c_i f_i(Q)|^2} \quad (3.12)$$

donde c_i y f_i son la concentración atómica y el factor de dispersión de rayos X respectivamente para la especie atómica de tipo i ; se puede decir que la función de distribución par es otra representación de los datos de un difractograma desde el punto de vista experimental [Hwang, 2002].

3.3.2. Análisis de vecinos comunes

Otra forma de análisis estructural mas detallada es el análisis de pares con sus vecinos comunes (AVC) [Honeycutt, 1987]; esta técnica consiste determinar el orden estructural a partir del análisis de pares de átomos que se puedan formar en el sistema, teniendo en cuenta los átomos alrededor de estos. Básicamente la técnica se basa en la descomposición de la función de distribución par $g(r)$ de acuerdo al medio circundante de cada par. El método clasifica un par de átomos, par principal, teniendo presente en primer lugar si son o no vecinos cercanos; segundo, cuantos vecinos cercanos tienen en común y tercero, cual es la relación que existe entre los vecinos cercanos al par principal. Honeycutt y Andersen usan cuatro índices (i, j, l, m) para denotar las tres características anteriormente mencionadas. El criterio para considerar un par de átomos como vecinos cercanos es la distancia entre ellos; si esta distancia es menor o igual al punto donde se encuentra el primer mínimo en la curva de la función de distribución par $g(r)$ entonces son considerados vecinos cercanos, es decir se denominan de tipo I . Los pares del tipo I estan relacionados con las características del primer pico en $g(r)$, mientras que los pares del tipo II , es decir cuando el primer índice $i = 2$, estan relacionados con el segundo pico en $g(r)$.

Si dos átomos A y B son vecinos cercanos, es decir si forman un enlace, $i = 1$ de lo contrario $i = 2$; el índice j representa el número de vecinos cercanos que forman enlaces con ambos átomos del par principal a la vez; el índice l representa el número de enlaces que forman los vecinos cercanos a A y B; y por último m nos dice como están dispuestos los enlaces formados por los vecinos cercanos a A y B, si esos enlaces están conectados entre si, $m = 1$ de lo contrario $m = 2$.

A modo de ejemplo en la Fig. 3.5 se muestran algunos diagramas o arreglos que se encuentran

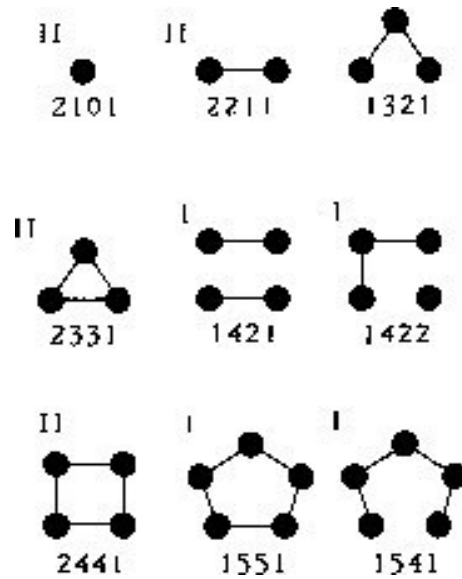


Figura 3.5: Arreglos geométricos de los primeros vecinos comunes al par de átomos principal [Honeycutt, 1987].

frecuentemente en los clusters y nanopartículas. Los pares 1551, 1541 y 1431 son una medida directa del grado de orden icosadédrico; los pares 1661 y 1441 son característicos de la estructura bcc. Los pares 1421 y 1422 respectivamente representan las estructuras locales *fcc* y *hcp*; y los pares 1301, 1311, 1321 y 1331 representan la estructura tipo diamante [Wang, 2002a]. Los pares 1541 y 1431 representan estructuras icosadédrica imperfecta y *fcc* imperfecta, respectivamente. Por ejemplo el par 1551 consta de un par vecino que tienen 5 vecinos comunes a igual distancia y cada uno de estos vecinos forman a su vez enlace, formando un pentágono. Los principales pares del tipo *II* son 2101, 2211 y 2331. El par 2101 es un *trimer* lineal, el par 2331 dos tetraedros que comparten una cara común.

El siguiente cuadro muestra las abundancias de los pares según las diversas estructuras que pueden presentar los materiales; entre ellos un cristal *fcc* perfecto, un cristal *hcp*, una nanopartícula con $N = 13$, $N = 55$ y $N = 147$.

Cuadro 3.2: Abundancias de los pares según la estructura.

Par	f_{cc}	h_{cp}	$N = 13$	$N = 55$	$N = 147$
2331	0	0.17	0.71	0.38	0.26
1551	0	0	0.29	0.10	0.05
1421	1	0.5	0	0	0.17
1422	0	0.5	0	0.38	0.39

Capítulo 4

Transición de fase líquido-sólido en nanopartículas Ag_N

Este capítulo se enfoca en los resultados obtenidos mediante la simulación de la transición de fase de nanopartículas de plata. Se muestran los resultados, incluyendo su discusión.

4.1. Curvas calóricas durante el enfriamiento y calentamiento

En la Sección 3.2 se describió como se realizó la simulación de la solidificación y la fusión de las nanopartículas de plata. Uno de los objetivos principales del trabajo consiste en determinar las temperaturas de transición sólido-líquido de las nanopartículas de plata de diferentes tamaños. Debido a que utilizamos la simulación canónica, las temperaturas de transición determinamos a partir del análisis de la variación de la energía total del sistema. La Fig 4.1 (izquierda) muestra la curva típica del comportamiento de la energía como función del tiempo. La forma *escalonada* de la energía indica que el tramo horizontal la temperatura se mantiene constante y luego se cambia bruscamente hasta un nuevo valor ((ver Fig. A.2). Luego usando el programa *MxSoft* (ver Sec. A.3) se hace el promedio de las energías en cada *peldaño*. Sabiendo que cada peldaño corresponde a cierta temperatura se obtiene facilmente la dependencia de la energía de las nanopartículas como función de la temperatura, es decir las curvas calóricas. En la Fig. 4.1 (derecha) se presenta

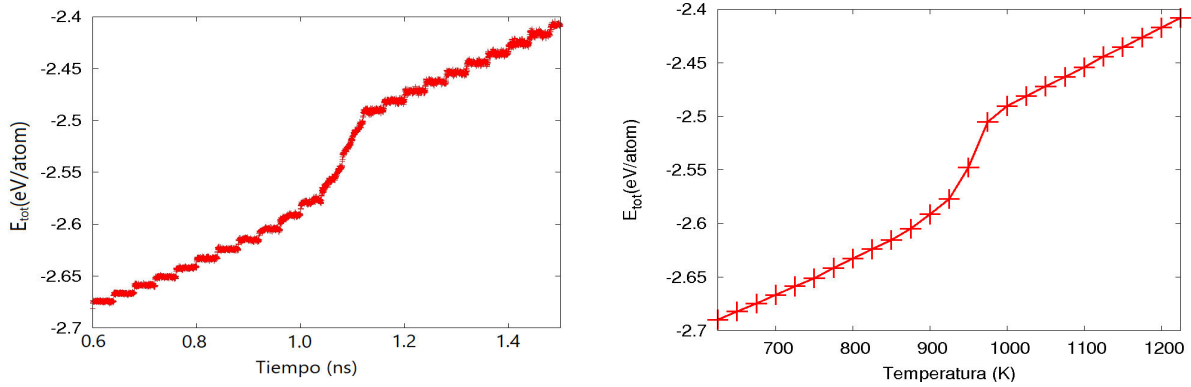


Figura 4.1: Dependencia típica de la energía total con el tiempo como resultado de la simulación (izquierda). Dependencia recalculada de la energía total con la temperatura luego de procesarse con *MxSoft* (derecha).

la gráfica correspondiente del resultado del promedio de las energías. Los puntos en la Fig. 4.1 (derecha) corresponde a la energía que posee la nanopartícula en relación a su temperatura; la línea es en la gráfica es solo para mejorar su visualización.

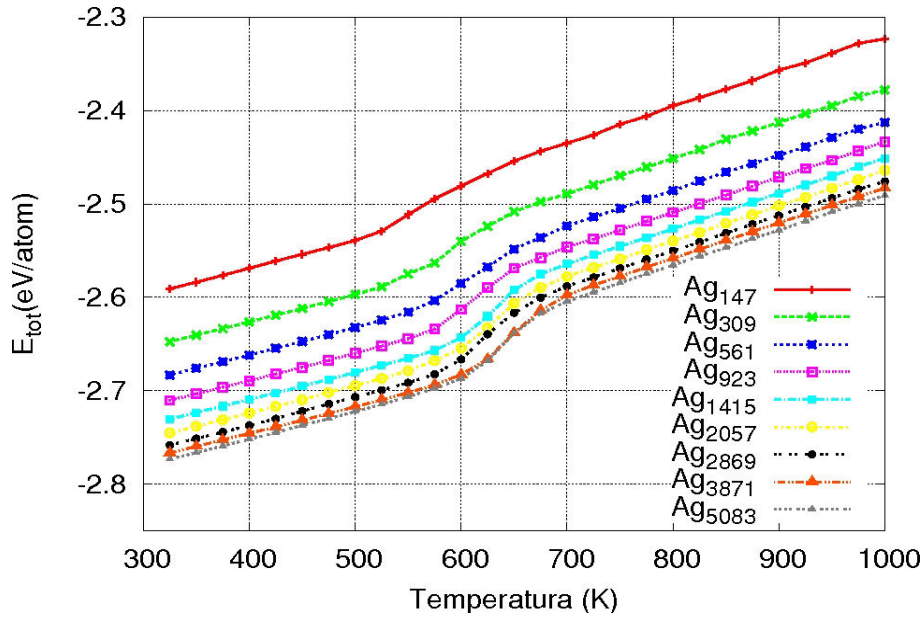


Figura 4.2: Dependencia de la energía total como función de la temperatura de las nanopartículas de Ag_N durante el proceso de enfriamiento.

Obviamente, los resultados de varias corridas, realizadas con diferentes condiciones iniciales, son diferentes. Los resultados de las temperaturas de transición que se presentan fueron promedia-

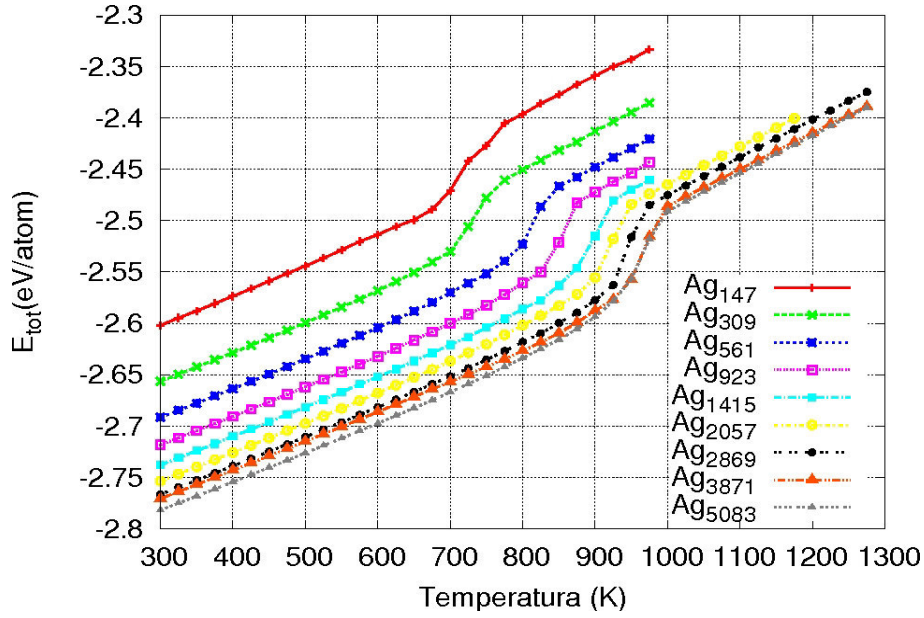


Figura 4.3: Variación de la energía total como función de la temperatura de las nanopartículas de Ag_N durante el proceso de calentamiento.

dos por 11 corridas para cada tamaño de las nanopartículas.

Las curvas promediadas de la energía total respecto a la temperatura de las nanopartículas se muestran en las Figs. 4.2 y 4.3. Se puede notar claramente, que en cierto intervalo de temperatura ocurre un quiebre o *salto* en las curvas calóricas, que es un indicador de una transición de fase. A temperaturas alejadas del punto de transición la dependencia $E_{tot}(T)$ es lineal. El *salto* en las curvas calóricas ocurre en un rango de temperatura ΔT , en el cual coexisten ambas fases sólida y líquida. Como era de esperar, la transición de fase en las nanopartículas no se da de forma brusca como ocurre en la plata bulk. El valor de la temperatura de transición T_s o T_f se ha determinado en la mitad del intervalo de coexistencia de las fases. Más preciso la temperatura de transición se determina por la posición del máximo en la derivada $\frac{dE_{tot}}{dT}$.

Uno de los resultados más importantes, obtenidos mediante la simulación con dinámica molecular, consiste en que tanto la temperatura de solidificación T_s como la temperatura de fusión T_f varían significativamente con el tamaño de las nanopartículas. En la Fig. 4.4 se muestran la variación con el tamaño de las temperaturas de transición de las nanopartículas de plata. Los

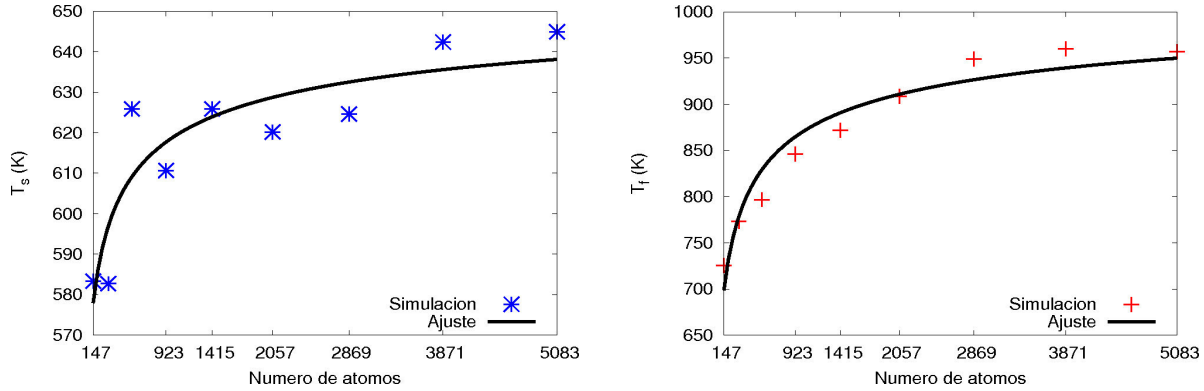


Figura 4.4: Puntos de solidificación T_s (izquierda) y de fusión T_f (derecha) de las nanopartículas de Ag_N como función del número de átomos en la nanopartícula. Las barras verticales indican los valores de intervalo de coexistencia de las fases líquida y sólidas.

segmentos punteados alrededor de los puntos indican el intervalo ΔT de coexistencia y no la desviación estandar de los puntos de transición. En estas mismas gráficas se muestran las curvas de ajuste, obtenidas usando los puntos de transición como resultado de la simulación. Estos resultados corroboran las predicciones teóricas y datos experimentales acerca de la dependencia de la temperatura de fusión de las nanopartículas metálicas como función del tamaño [Baletto, 2005].

La dependencia respecto al tamaño de la temperatura de fusión de las nanopartículas y clusters metálicos normalmente se explica por la fracción de los átomos en la superficie. Las propiedades de los átomos superficiales son significativamente diferentes que los átomos en la parte interna debido a la diferencia en sus entorno y cantidad de enlaces. En los metales bulk, las propiedades son dominados por los átomos internos porque la fracción de los átomos superficiales es despreciable. En cambio, en las nanopartículas las propiedades físicas son severamente afectados por los átomos superficiales y ya no se pueden despreciar. Los átomos superficiales tienen menor energía de enlace y como consecuencia la temperatura de fusión disminuye cuando aumenta la fracción de los átomos superficiales.

De las figuras 4.4 se nota que la variación mas rápida ocurre en la región de pequeñas nanopartículas ($N < 1000$). Para tamaños mayores la dependencia se hace mas lenta. En las figuras 4.4 y 4.5 se presentan las curvas de ajuste a los datos de las temperaturas de fusión y solidificación obtenidas mediante simulación. La curva de ajuste se puede relacionar con la temperatura de fusión del bulk, T_{bulk} , mediante argumentos termodinámicos por medio de la

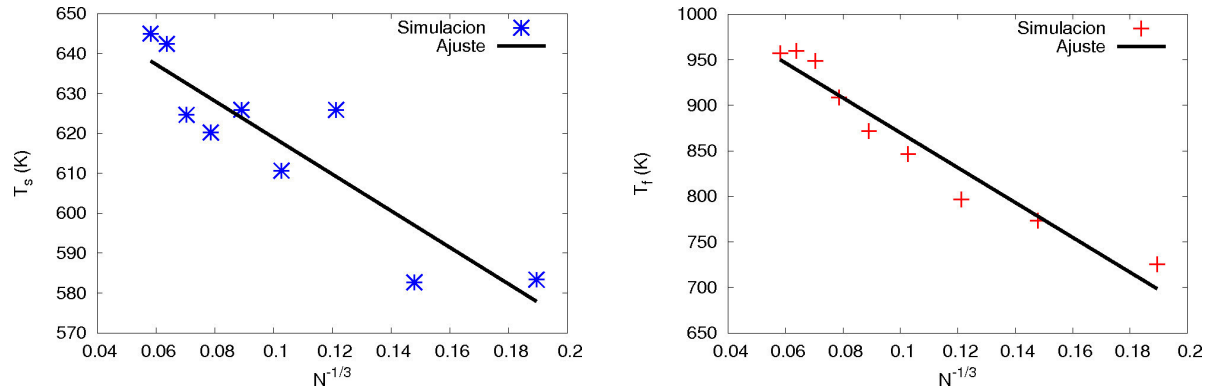


Figura 4.5: Variación de las temperaturas de solidificación (izquierda) y fusión (derecha) de las nanopartículas de plata como función de $N^{-1/3}$.

ecuación (2.14). El cuadro 4.1 muestra los valores de los parámetros de ajuste de los puntos de la simulación con la ecuación 2.14.

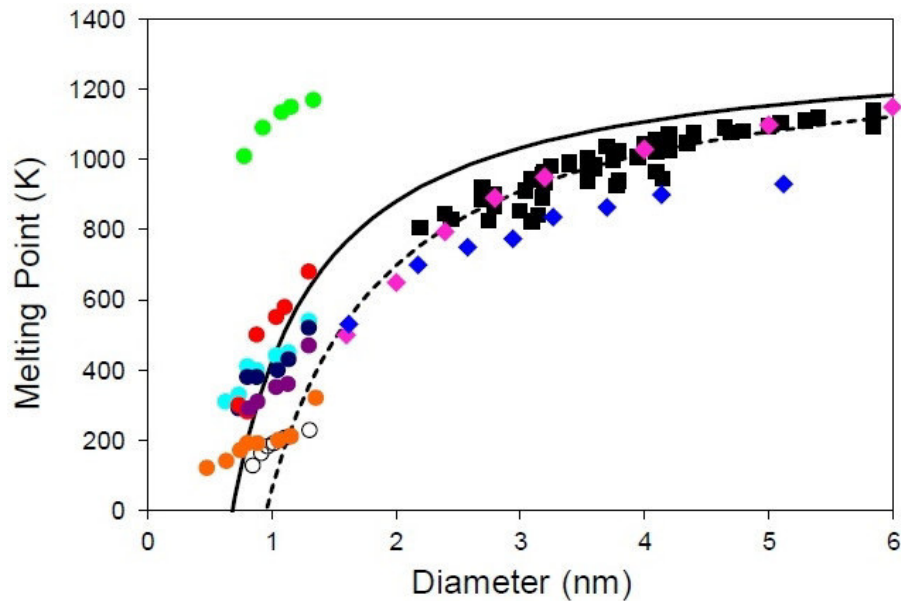


Figura 4.6: Punto de fusión de nanopartículas de Au. Línea sólida : teoría ([Buffat, 1976]), cuadrados negros: experiment ([Buffat, 1976]), línea punteada: ajuste de datos experimentales, rombos de color rosa: simulación de dinámica molecular con MEAM ([Shim, 2002]), rombos azules : simulación de dinámica molecular con EAM ([Lewis, 1997]). Figura reproducida de [Park, 2010]

Se observa un acuerdo aceptable entre los resultados de simulación con las predicciones teóricas. No disponemos de resultados experimentales acerca de la temperatura de fusión, mas que

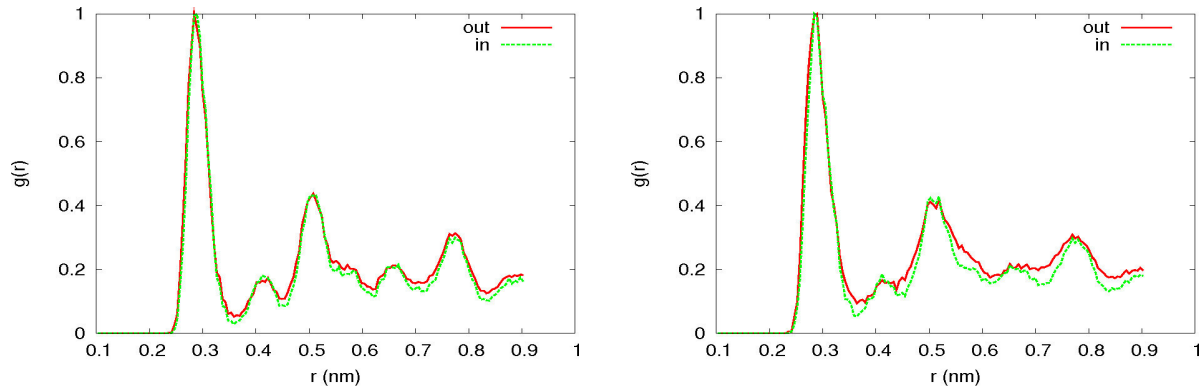


Figura 4.7: Diferencia en las funciones de distribución par en la parte interna (in) y externa (out) de la nanopartícula Ag_{2057} , correspondientes a temperaturas 800 K (izquierda) y 900 K (derecha). Se aprecia que la estructura de la capa externa es mas desordenada.

todo en la región de pequeños tamaños. Como se aprecia en el cuadro 4.1, la extrapolación de los puntos no converge a la temperatura de fusión de la plata bulk, 1234.93 K. Como posibles causas de esta diferencia se puede mencionar algunas razones. La primera de ellas podría ser que estas nanopartículas presenten estructura icosaédrica o amorfa, y que la transición a la estructura *fcc*, propio de la plata bulk, se da en tamaños más grandes. Otra posibilidad es que las nanopartículas utilizadas durante el calentamiento no necesariamente son las mas estables. Estas nanopartículas fueron obtenidas con velocidad de enfriamiento relativamente alta y por lo tanto la morfología y estructura no es la mas óptima. Un factor que también es necesario tomar en cuenta es el modelo de potencial de interacción atómica. Efectivamente, como se puede apreciar de la Fig. 4.6 [Park, 2010] la diferencia en la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro, obtenidas mediante simulación con diferentes modelos, puede alcanzar valores de 100 K y hasta mas.

Cuadro 4.1: Parámetros del ajuste según la ec. 2.14

Proceso	Solidificación	Fusión
T_{bulk} (K)	670.42	1083.06
C	0.73	1.94

Por otro lado, se observa que las capas superficiales se funden primero (ver por ejemplo la Fig. 4.7), este hecho provoca la disminución de la temperatura de fusión, ya que la parte interna sólida

de la nanopartícula contienen menor cantidad de átomos y por lo tanto su temperatura de fusión es menor, generando como consecuencia, además, el ensanchamiento de la coexistencia de fases. En general, las discrepancias en los valores de la temperatura de fusión de las nanopartículas metálicas, obtenidas con diferentes potenciales y condiciones específicas de simulación, aun son bastante significativas. Como otro ejemplo se puede mencionar que Martin y colaboradores [Martin, 1994] encontraron un hecho similar en nanopartículas de sodio.

Otro aspecto importante es la relación entre los procesos de solidificación y fusión. En la Fig. 4.8 (izquierda) se muestran las curvas calóricas de enfriamiento y calentamiento de Ag_{923} en donde se observa claramente la existencia de una histéresis, es decir la no coincidencia de las temperaturas de fusión T_f y solidificación T_s . Se pudo establecer de las Fig. 4.2 y 4.3 que el ancho de la histéresis se va incrementando conforme se incrementa el tamaño de la nanopartícula, como lo muestra la Fig 4.8 (derecha). Generalmente, el hecho de que T_s es menor que T_f se asocia con el fenómeno de sobreenfriamiento, relacionado con la necesidad de formación de núcleos críticos para el inicio de la transformación. El ancho de la histéresis, obtenida en el presente trabajo, se compara con el valor máximo del grado de sobreenfriamiento para la plata obtenido por Turnbull, que es $\Delta T_{max} = 222,29 \text{ K}$ [Papon, 2002].

De las curvas calóricas se obtuvieron las propiedades termodinámicas que se muestran en el cuadro 4.2. Entre estas propiedades se encuentran la capacidad calorífica durante la fusión ($C_{p,m}^{s \rightarrow l}$) y solidificación ($C_{p,m}^{l \rightarrow s}$), el calor latente de fusión (L_f), el calor latente de solidificación (L_s), y las temperaturas de fusión y de solidificación. Como se esperaba, los valores de estas propiedades difieren de los valores que muestra la plata bulk, $C_{p,m}^s = 25,35 \text{ J/mol K}$ y $L_f = 11,28 \text{ kJ/mol}$, así como lo muestran también las nanopartículas de plata de 55 átomos [Li, 2000] y las nanopartículas de hierro [Li, 2003a]. Los valores mostrados en el cuadro 4.2 se compararon con los obtenidos por Luo y colaboradores, encontrándose que no hay diferencias significativas [Luo, 2008]. La constante C de la ecuación 2.14 obtenida por Luo para la fusión fue 1.931 que no difiere de la obtenida en este trabajo (ver cuadro 4.1).

También se calculó la capacidad calorífica durante la fusión ($C_{p,m}^{s \rightarrow l}$) y la solidificación ($C_{p,m}^{l \rightarrow s}$), lo cual se muestra en los cuadros 4.3 y 4.4.

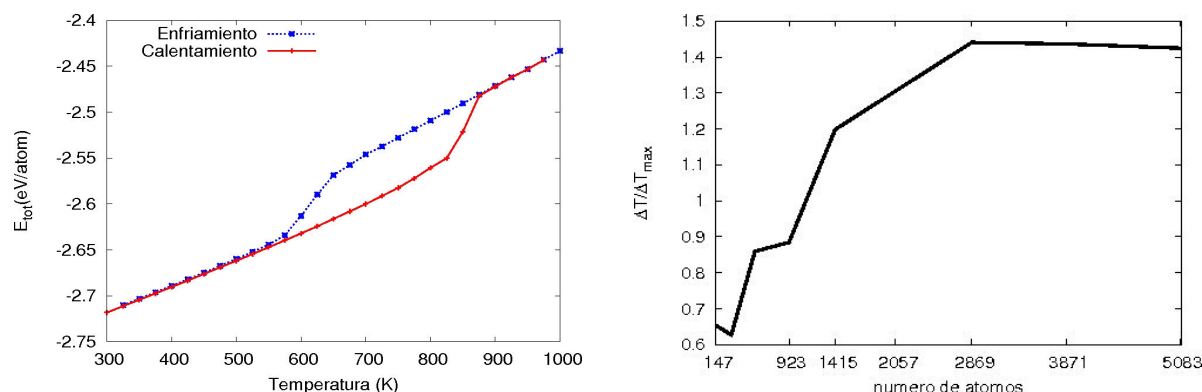


Figura 4.8: Histéresis que aparece entre las curvas calóricas de enfriamiento y calentamiento de Ag_{923} (izquierda). Variación del ancho de la histéresis como función del tamaño de la nanopartícula (derecha). ΔT_{max} es el valor máximo de subenfriamiento logrado para la plata

Cuadro 4.2: Propiedades de las nanopartículas de Ag_N , calculadas en base a los datos obtenidos mediante simulación con dinámica molecular.

Propiedad	$C_{p,m}^s$ (J/mol K)	$C_{p,m}^l$	L_c (kJ/mol)	L_f (kJ/mol)	T_s (K)	T_f
Ag_{147}	28.7	36.6	5.9	7.6	577.0	722.2
Ag_{309}	28.4	36.6	6.2	7.1	595.2	734.6
Ag_{561}	28.4	35.2	8.1	8.0	621.0	812.0
Ag_{923}	28.1	36.5	5.7	6.8	615.4	851.4
Ag_{1415}	27.8	37.2	7.7	8.6	629.3	895.8
Ag_{2057}	28.1	35.7	7.6	8.2	629.6	922.4
Ag_{2869}	28.3	35.7	8.0	7.6	626.1	946.5
Ag_{3871}	27.3	35.0	8.9	9.3	645.4	964.7
Ag_{5083}	27.9	35.5	7.4	9.1	645.1	961.8

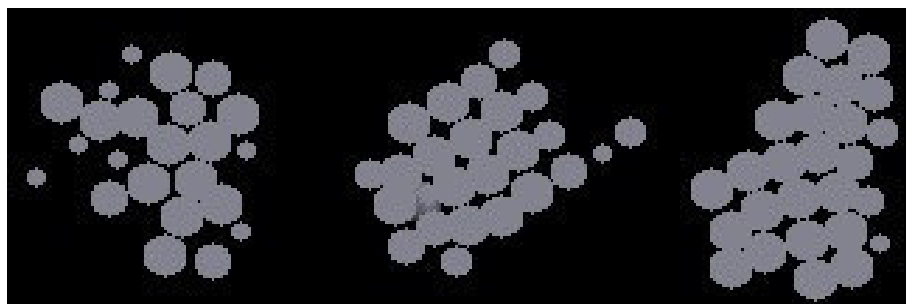


Figura 4.9: Vista de un corte transversal de la estructura de la nanopartícula Ag_{2057} a temperaturas cercanas a la de solidificación, de izquierda a derecha 650 K, 600 K y 520 K.

Cuadro 4.3: Capacidad calorífica durante la fusión.

Propiedad	$C_{p,m}^{s \rightarrow l}$ (J/mol K)
Ag ₁₄₇	$-0,07 + 1,9 \times 10^{-4}T - 1,3 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₃₀₉	$-1,14 + 3,9 \times 10^{-4}T - 2,7 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₅₆₁	$-0,09 + 2,5 \times 10^{-4}T - 1,4 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₉₂₃	$-0,54 + 1,3 \times 10^{-3}T - 7,5 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₁₄₁₅	$-0,18 + 4 \times 10^{-4}T - 2,2 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₂₀₅₇	$-0,6 + 1,3 \times 10^{-3}T - 7,2 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₂₈₆₉	$-0,76 + 1,6 \times 10^{-3}T - 8,5 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₃₈₇₁	$-0,4 + 8,5 \times 10^{-4}T - 4,4 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₅₀₈₃	$-0,03 + 7,1 \times 10^{-4}T - 3,7 \times 10^{-7}T^2$

Cuadro 4.4: Capacidad calorífica durante la solidificación.

Propiedad	$C_{p,m}^{l \rightarrow s}$ (J/mol K)
Ag ₁₄₇	$-0,01 + 4,2 \times 10^{-5}T - 3,7 \times 10^{-8}T^2$
Ag ₃₀₉	$-0,02 + 7,7 \times 10^{-5}T - 6,5 \times 10^{-8}T^2$
Ag ₅₆₁	$-0,02 + 6,2 \times 10^{-5}T - 5 \times 10^{-8}T^2$
Ag ₉₂₃	$-0,04 + 1,3 \times 10^{-4}T - 1,1 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₁₄₁₅	$-0,07 + 2,1 \times 10^{-4}T - 1,7 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₂₀₅₇	$-0,03 + 1 \times 10^{-4}T - 7,8 \times 10^{-8}T^2$
Ag ₂₈₆₉	$-0,06 + 1,9 \times 10^{-4}T - 1,5 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₃₈₇₁	$-0,05 + 1,5 \times 10^{-4}T - 1,2 \times 10^{-7}T^2$
Ag ₅₀₈₃	$-0,04 + 1,1 \times 10^{-4}T - 8,8 \times 10^{-8}T^2$

4.2. Transformaciones estructurales durante la solidificación

Con la finalidad de monitorar las posibles transformaciones estructurales que sufren las nanopartículas durante el enfriamiento se ha calculado las funciones de distribución par $g(r)$ y las poblaciones o abundancias de diferentes pares con la técnica de AVC de todas las nanopartículas estudiadas. Como a modo de ilustración las gráficas presentan los resultados para el caso de tres nanopartículas representativas N= 147, 2057 y 5083.

En el Apéndice 3.3 se comenta que la función de distribución par nos da cuenta de que tan ordenada se encuentra una determinada estructura. Ejemplos típicos de $g(r)$ de las nanopartículas de plata durante el enfriamiento se presentan en las figuras 4.10 y 4.11. Notamos que a temperatura

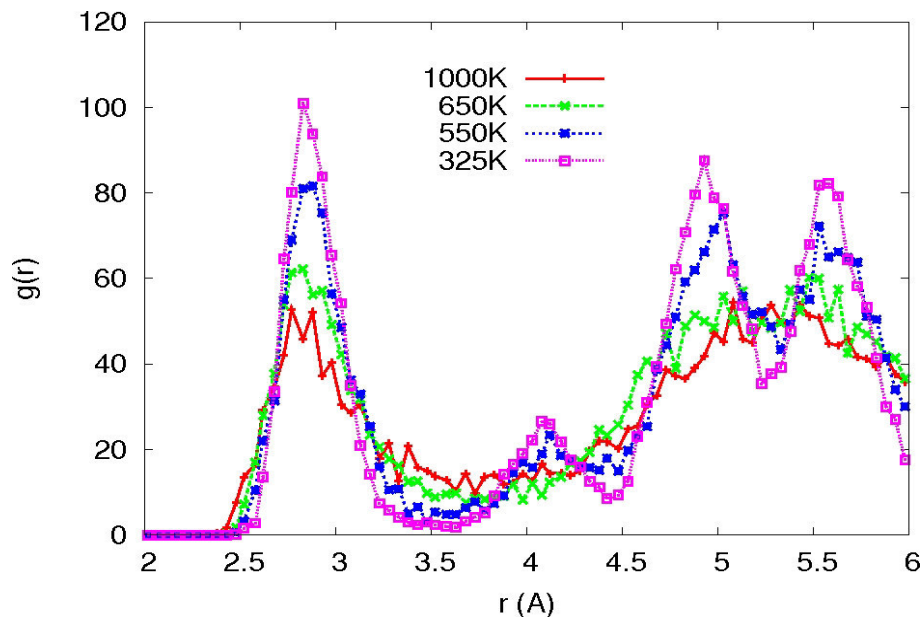


Figura 4.10: Funciones de distribución par de las nanopartículas Ag_{147} a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.

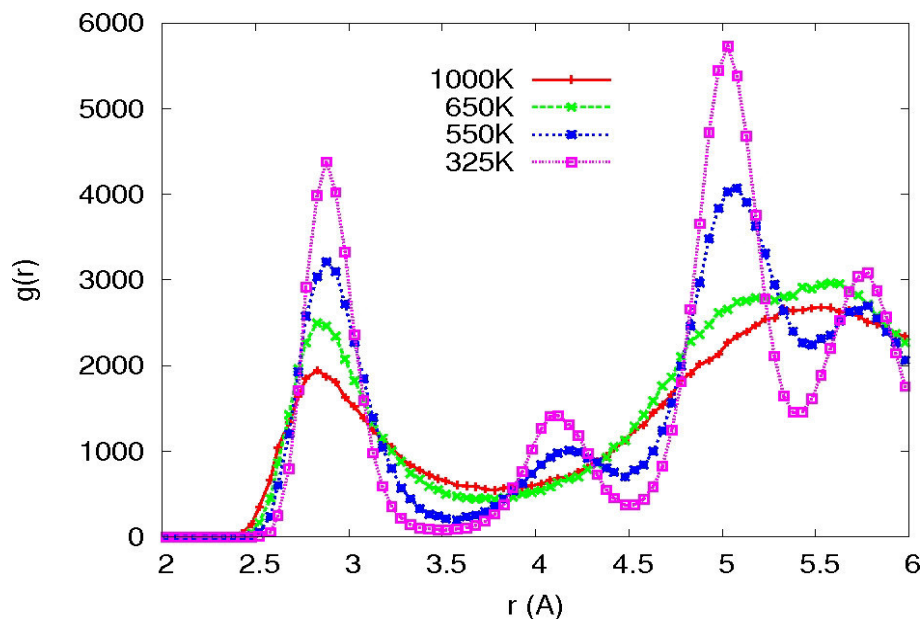


Figura 4.11: Funciones de distribución par de las nanopartículas Ag_{5083} a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.

de 1000 K la forma de $g(r)$ es característico del líquido; picos ensanchados que son indicadores que existe solamente orden de corto alcance [Li, 2003a] en la distribución espacial de los átomos.

Como se puede apreciar, por ejemplo de la Fig. 4.11, en las cercanías del punto de solidificación, en el lado derecho del segundo pico de $g(r)$ aparece una especie de hombro; este hombro se hace mas pronunciado con la disminución de la temperatura lo que al final trae la división del pico, lo cual es un indicio de la formación de cierto grado de amorficidad [Wang, 2002b]. De las figuras se aprecia que el ancho del primer pico de $g(r)$ disminuye significativamente a medida que disminuye la temperatura; además la asimetría disminuye con la temperatura. A temperaturas debajo del punto de fusión es posible notar la aparición de picos característicos a estructuras cristalinas en las funciones de distribución par. El hecho de que los picos no son agudos, incluso a temperatura de 325 K, probablemente se debe a que en las nanopartículas coexisten diferentes estructuras y la cristalinidad nunca se logra totalmente. En relación a la pregunta de en que partes del sistema empiezan a formarse la nueva fase sólida, de la Fig. 4.9 se aprecia claramente que la solidificación se inicia en las capas superficiales; estas imágenes son porciones superficiales de la nanopartícula, donde se aprecia la formación de diferentes estructuras regulares como pentágonos.

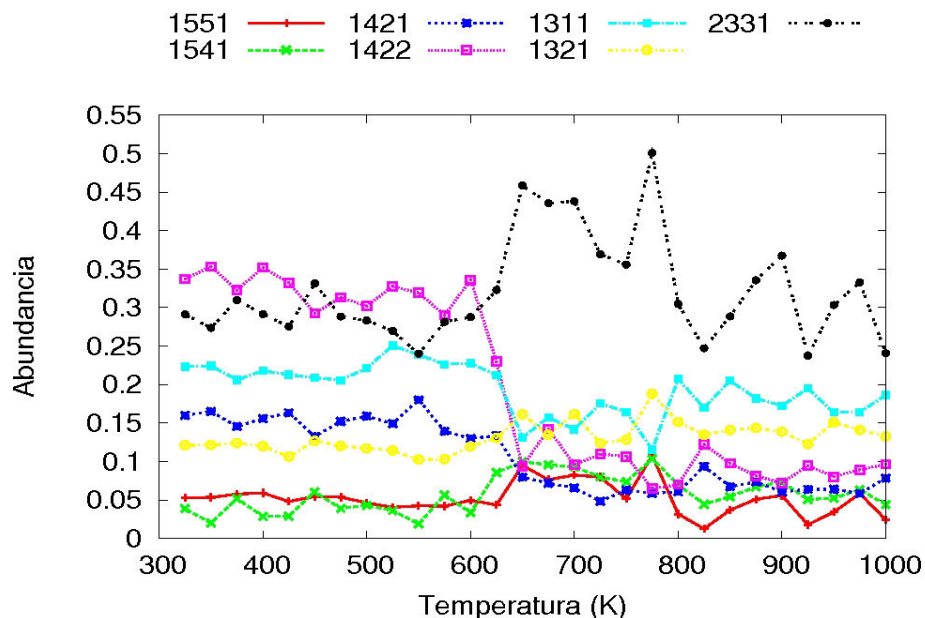


Figura 4.12: Variación de la abundancia relativa de diferentes pares en las nanopartículas Ag_{147} durante el proceso de enfriamiento. Los pares presentes caracterizan las estructuras locales icosaédrica (1541 y 1551), *fcc* y *hcp* (1421 y 1422), tipo diamante (1311, 1321) y tetragonal doble (2331).

Como ya se mencionó mas arriba una información mas detallada acerca de los cambios

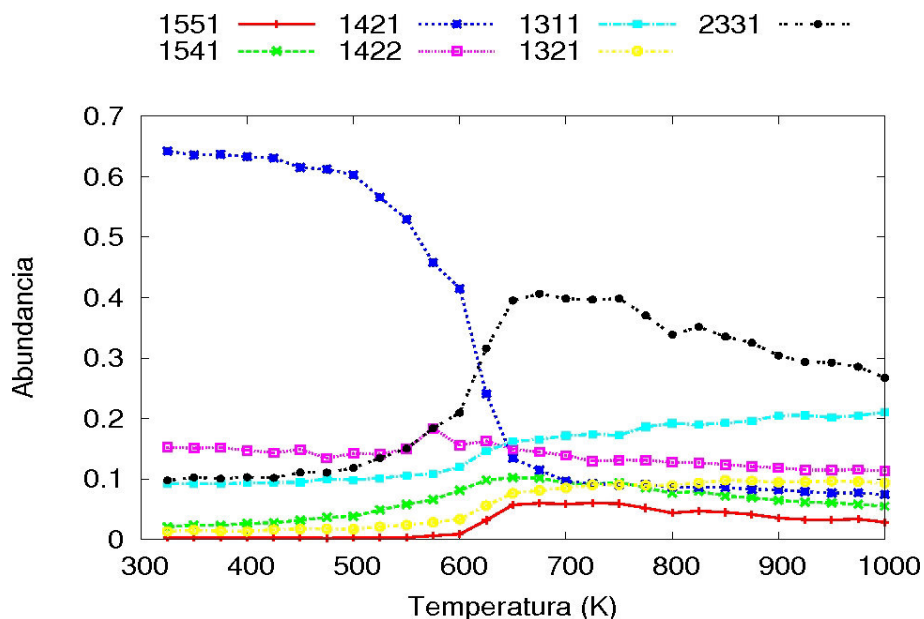


Figura 4.13: Variación de la abundancia relativa de diferentes pares en las nanopartículas Ag_{5083} durante el proceso de enfriamiento. Los pares presentes caracterizan las estructuras locales icosaédrica (1541 y 1551), *fcc* y *hcp* (1421 y 1422), tipo diamante (1311, 1321) y tetragonal doble (2331).

estructurales se obtiene mediante la técnica AVC. La evolución de la estructura durante el enfriamiento de las nanopartículas Ag_{147} y Ag_{5083} se muestran en las figuras 4.12 y 4.13. Se observa claramente que los cambios estructurales que se dan en ambas nanopartículas son diferentes. La Fig. 4.12 demuestra que a temperaturas mayores de 650 K, los átomos de la nanopartícula Ag_{147} se encuentran formando estructuras no cristalinas como lo muestra el alto porcentaje del par 2331, de más de 40 % alrededor de 825 K, mientras que los pares correspondientes al orden cristalino presentan abundancias que oscilan entorno al 10 % como lo son 1421 y 1422¹. No solo su abundancia es pequeña sino que es comparable a las abundancias de los pares 1551 y 1541, que junto a 2331 son estructuras no cristalinas. Sin embargo, entre los 650 y 550 K se nota que los átomos se reestructuran. Las oscilaciones de las abundancias disminuyen luego de la transición, lo que nos da cuenta de que la nanopartícula se haya estructuralmente más estable, no obstante el crecimiento de los pares 1421 y 1422 no fueron muy grandes, de 5 y 20 % respectivamente; y

¹Como se comenta en el Sección 3.3 los pares 1421 y 1422 cuantifican la presencia de las estructuras *fcc* y *hcp* respectivamente.

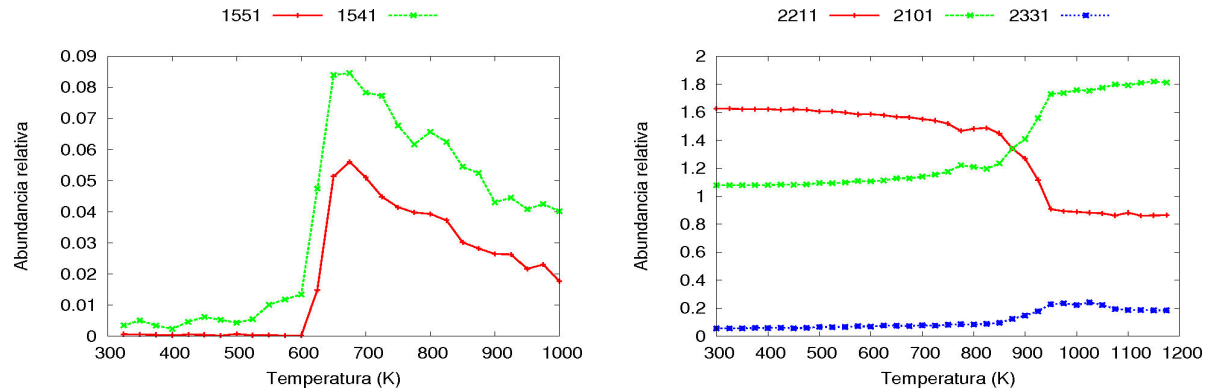


Figura 4.14: Variación de la abundancia de pares durante el enfriamiento de la nanopartícula Ag_{2057} . Los datos están normalizados por el primer índice.

además el par 2331 continúa teniendo una abundancia importante. La evolución estructural de la nanopartícula Ag_{5083} manifiesta diferencias sustanciales con respecto a Ag_{147} . La Fig. 4.13 nos indica que la nanopartícula Ag_{5083} es estructuralmente más estable que Ag_{147} en el sentido que las abundancias no presentan tantas oscilaciones. A temperaturas mayores de 650 K la mayoría de pares, incluyendo a 1421 y 1422, tienen abundancias igual o menor a 10 % a excepción de 2331 y 1311 con más de 30 y 20 % de abundancias respectivamente. Es claro que a partir de 650 K hay cambios considerables en la estructura. Sin embargo la reestructuración atómica se da de manera diferente a Ag_{147} . Mientras que la transición de Ag_{147} se dio de forma *accidentada*, con oscilaciones de 5 a 10 %; la transición de Ag_{5083} no presenta oscilaciones. Luego de 650 K se observa un crecimiento importante de aproximadamente 55 % del par 1421 en tanto 2331 decrece hasta 10 %. Era de esperarse que el par 1421 sea el más abundante debido a que la plata cristaliza a *fcc*.

La Fig. 4.14 muestra el comportamiento de la población de los pares en la nanopartícula Ag_{2057} . Se observa que durante el enfriamiento los pares que caracterizan la simetría icosaédrica a medida que disminuye la temperatura aumentan casi linealmente, alcanzando entre ambos aproximadamente 16 % de abundancia; pero caen bruscamente en el intervalo de 650 - 600 K. Cabe notar que la gráfica indica que la estructura icosaédrica con defectos (1541) en todo el intervalo de temperatura es mayor casi dos veces que la estructura icosaédrica perfecta (1551). Probablemente esto está relacionado con la velocidad de enfriamiento utilizado en la simulación.

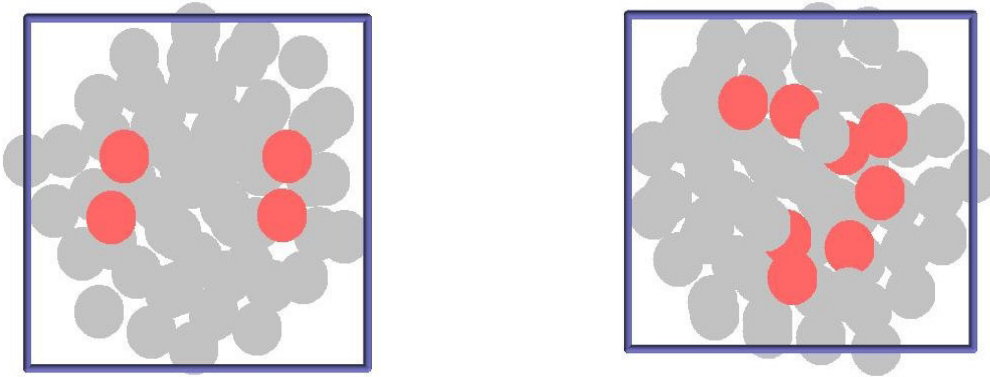


Figura 4.15: Secciones transversales de Ag_{147} a 525 (izquierda) y 325 K (derecha). Los colores verde (*fcc*), melón (*hcp*) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.

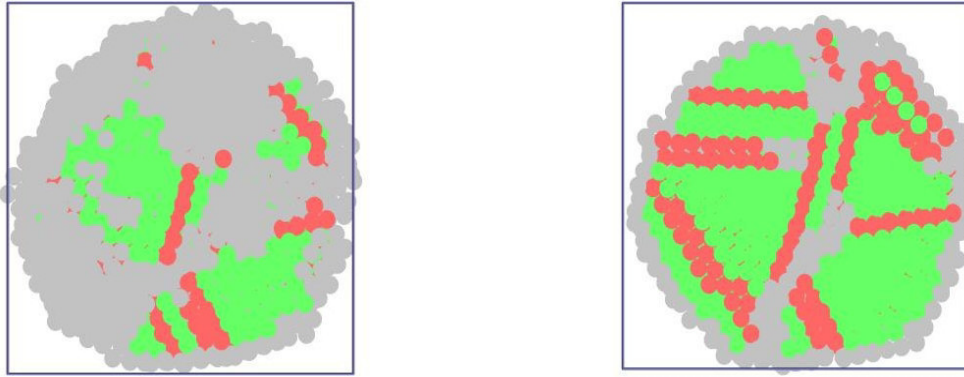


Figura 4.16: Secciones transversales de Ag_{5083} a 600 (izquierda) y 325 K (derecha). Los colores verde (*fcc*), melón (*hcp*) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.

En cuanto a los índices relacionados con el segundo pico en $g(r)$, como se muestra en la Fig. 4.14 derecha, a medida que disminuye la temperatura ocurre una transformación mutua entre los pares 2210 y 2101.

Duan y colaboradores muestran que el movimiento de los átomos de Fe_{55} y Fe_{100} es altamente correlacionado, es decir, de haber alguna perturbación en el interior de la nanopartícula la superficie también es afectada y viceversa; no obstante en Fe_{300} tal correlación se presenta aminorada [Duan, 2007]. Es conocido también que los líquidos contienen *estructuras escondidas*, lo que explicaría la formación de las estructuras representadas por los pares mostrados en las Fig. 4.12 y 4.13 [Stillinger, 1982]. La nanopartícula Ag_{147} tiene alrededor de 92 átomos en su superficie, lo que representa el 62 % de todos los átomos que contiene. Teniendo en cuenta estos factores es posible entender la alta amorficidad y las oscilaciones en la Fig. 4.12. La superficie de la

nanopartícula tiende a tener una estructura amorfa debido a su bajo número de coordinación. La alta amorficidad de Ag_{147} después de solidificarse se explica en virtud a que la superficie es mas de la mitad de la nanopartícula y por ende extiende su tendencia a la amorficidad a todo el sistema. Por otro lado, la creación o destrucción de estructuras en la nanopartícula que mayormente se da a temperaturas por encima de la transición, no solo afecta a las regiones cercanas al evento sino que afecta a toda la nanopartícula a causa de la alta correlación del movimiento de sus átomos lo que demuestran las oscilaciones en las abundancias² de los pares consecuentemente de mayor amplitud a temperaturas altas.

La formación y destrucción de pares también se da en la nanopartícula Ag_{5083} pero al no haber correlación esto no afecta al sistema en conjunto, por ello las abundancias no oscilan. Los átomos de la superficie de Ag_{5083} corresponden al 31 % aproximadamente del total de átomos, lo que disminuye considerablemente su influencia sobre el interior, ello permite el desarrollo de la estructura *fcc* aislado de la amorficidad de la superficie; sin embargo todavía no se puede hablar de una cristalización completa ya que la presencia de alrededor de 10 % de los pares 2331 y 1311, por mas que estos se concentren en la superficie, constituyen es una fracción importante que puede afectar la temperatura de solidificación como se mencionó anteriormente. En las Fig. 4.15 y 4.16 se observan secciones transversales de las nanopartículas Ag_{147} y Ag_{5083} , las cuales muestran sus estructuras internas a 525 (Fig. 4.15(izquierda)), 600 (Fig. 4.16 (izquierda)) y 325 K (Fig. 4.15 y 4.16 (derecha)) utilizando el programa *OVITO* (ver Sección A.3) [Stukowski, 2010]. En la Fig. 4.15 (izquierda), la estructura no cristalina predominan en la nanopartícula Ag_{147} debido al dominio de la superficie, tan solo tiene 15 átomos con entorno estructural *hcp* y el resto es no cristalino, y esto no cambia mucho a 325 K como se observa en la Fig. 4.15 (derecha). El 15 % de pares 1421 no alcanzan para que algún átomo tenga entorno *fcc* por la alta abundancia de las estructuras no cristalinas. Por otro lado, las Fig. 4.16 muestran que hay un predominio de la estructura *fcc* y *hcp* en el interior, y de la no cristalina en la superficie de la nanopartícula Ag_{5083} . Las Fig. 4.15 evidencian la acción de la superficie en la estructura de las nanopartículas, cuando mas pequeña es la relación superficie/volumen mas cristalina tiende a ser la estructura. Otro aspecto a notar es el hecho de que la diferencia en la intensidad de los cambios estructurales

²Las abundancias mostradas en las Fig 4.12 y 4.13 señalan su tendencia sobre 20000 pasos de simulación.

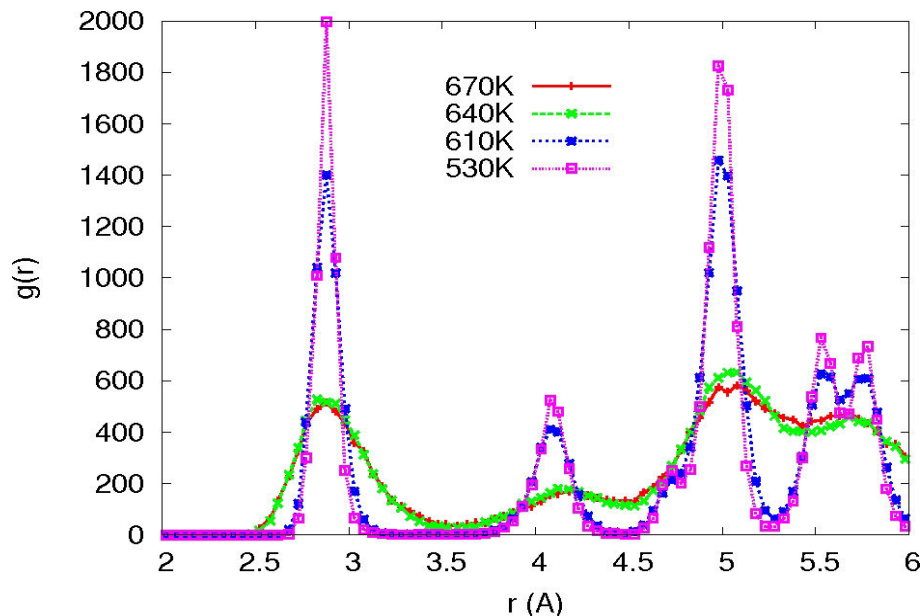


Figura 4.17: Función de distribución par de la nanopartícula Ag_{923} a distintas temperaturas en el proceso de enfriamiento.

entre ambas nanopartículas influya en la forma de sus curvas calóricas durante el enfriamiento³.

4.3. Mecanismo del inicio de transformación en Ag_{923}

Con la finalidad de lograr mayor entendimiento acerca de los mecanismos del inicio de transformación de la fase líquida a sólida en las nanopartículas se realizó un estudio mas detallado del proceso de enfriamiento de Ag_{923} ($d \approx 3,14$ nm) con una velocidad de 5×10^9 K/s solamente en las cercanías del punto de solidificación. Conocido que la velocidad de enfriamiento influye significativamente en la estructura y cinética de transformación [Lobato, 2008a], escogimos la velocidad mas lenta posible para tratar de simular la transformación cercana al equilibrio. En primer, lugar en la Fig. 4.17 se muestra la función de distribución par $g(r)$ de la nanopartícula correspondientes a diferentes temperaturas. Los picos extendidos de función de distribución par a 670 K en la Fig. 4.17 nos indica que los átomos de la nanopartícula se encuentran distribuidos desordenadamente como corresponde al estado líquido. Además esta configuración se halla en la

³La curva calórica de Ag_{147} decae más suavemente que la curva calórica de Ag_{5083} en la Fig. 4.2.

región líquida por encima del *salto* relacionado con la solidificación en la Fig. 4.2. Por el contrario la función de distribución par a 530 K muestra picos bien definidos alrededor de 3, 4 y 5 Å, lo que indica que los átomos de la nanopartícula a esa temperatura muestran mayor orden en su distribución. A 640 K la función de distribución par se muestra muy parecida a 670 K, ocurre lo mismo con 610 y 530 K. Por lo tanto de la Fig. 4.17 podemos inferir que hay un cambio importante en la estructura entre 640 y 610 K.

Para determinar la naturaleza del cambio estructural indicado por la Fig. 4.17, se utilizó el análisis de pares. En las Fig. 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 se muestra la evolución en el tiempo de los pares más importantes que presentó el sistema a 660, 650, 640, 630, 620 y 530 K⁴. Podemos utilizar las Fig. 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 para entender la transición de fase en relación al tiempo. Al parecer, las dos etapas de la transición⁵ se pueden distinguir de este análisis. En la Fig. 4.18 se observa que la abundancia del par 1421 oscila alrededor de 36 % a 660 K. Luego a 650 K se advierte un incremento y alcanza los 42 % aproximadamente. A 640 K la abundancia se mantiene oscilando pero entorno al 42 %. Se da un nuevo incremento a 630 K que posiciona al par 1421 en un 48 % de abundancia. Las oscilaciones disminuyen considerablemente a 620 K y finalmente a 530 K el par 1421 alcanza cerca del 50 %. La abundancia del par 2331 muestra un comportamiento similar al par 1421 solo que de manera inversa. En la Fig. 4.19 la abundancia del par 2331 oscila entorno a 24 % a 660 K. Este porcentaje disminuye a 18 y 14 % a 650 y 640 K respectivamente. A 620 K la abundancia se establece en 15 % y las oscilaciones disminuyen y este porcentaje se mantiene hasta los 530 K. Otro par importante es 1422 cuyas abundancias se observan en la Fig. 4.20. A diferencia de los pares 1421 y 2331, la abundancia del par 1422 se muestra muy inestable hasta 620 K en donde se estabiliza en un 28 %. Por otro lado el par 1551 presenta una del 2.4 % aproximadamente y esta disminuye a la misma temperatura en la cual el par 1421 aumenta, esto es 650 K. El par 1551 finalmente tuvo alrededor de 1.6 % de abundancia. Los demás pares tienen menos del 1 % de abundancia por ello se considera que no influyen en el desarrollo de la transición.

⁴Es interesante observar los cambios estructurales de la nanopartícula Ag₉₂₃ según como se va enfriando desde 660 hasta 620 K, ya que desde 610 hasta 530 K no hay cambios significativos.

⁵Las etapas de la transición de fase son mencionadas en la Sección 2.2.2

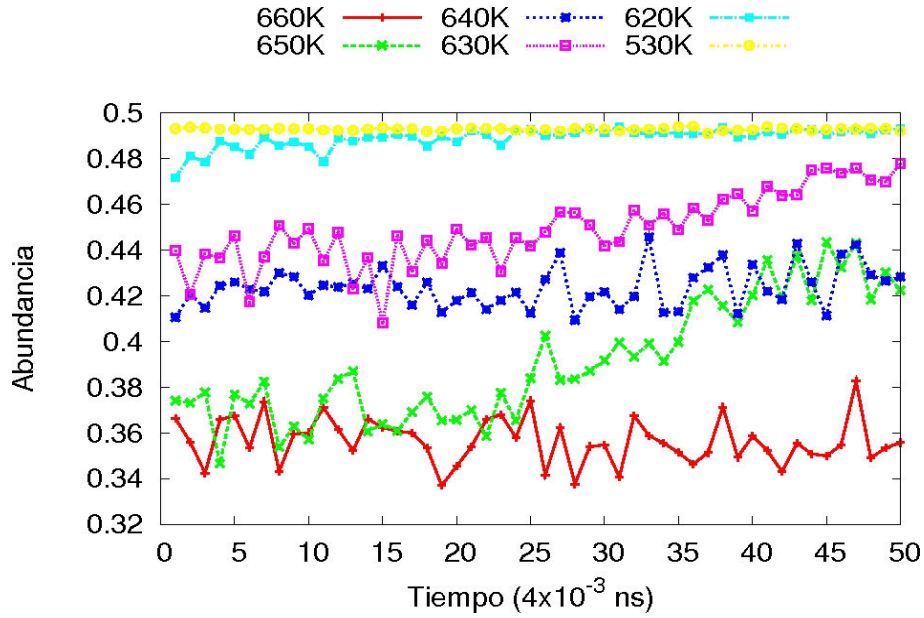


Figura 4.18: Evolución temporal de los pares 1421 en Ag_{923} durante el enfriamiento.

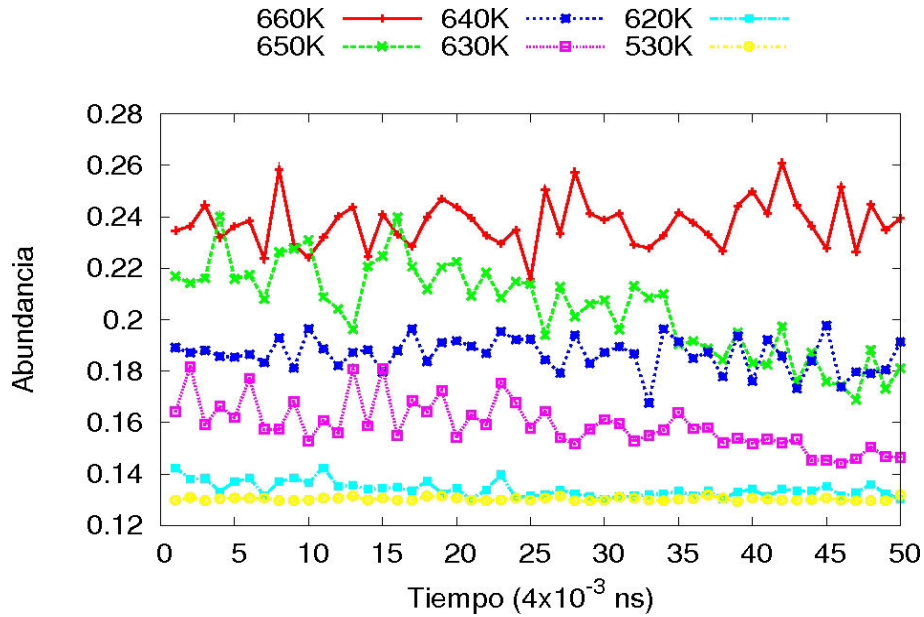


Figura 4.19: Evolución temporal de los pares 2331 en Ag_{923} durante el enfriamiento.

Las Fig. 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 indican momentos importantes de la transición. Las oscilaciones de la abundancia del par 1421 en la Fig. 4.18 cuando la nanopartícula Ag_{923} se encuentra a 660 K son producto de las perturbaciones térmicas que mantienen inestables los pares 1421 sin embargo hay una tendencia clara, es decir, en promedio la abundancia es 36 %. Cabe destacar que

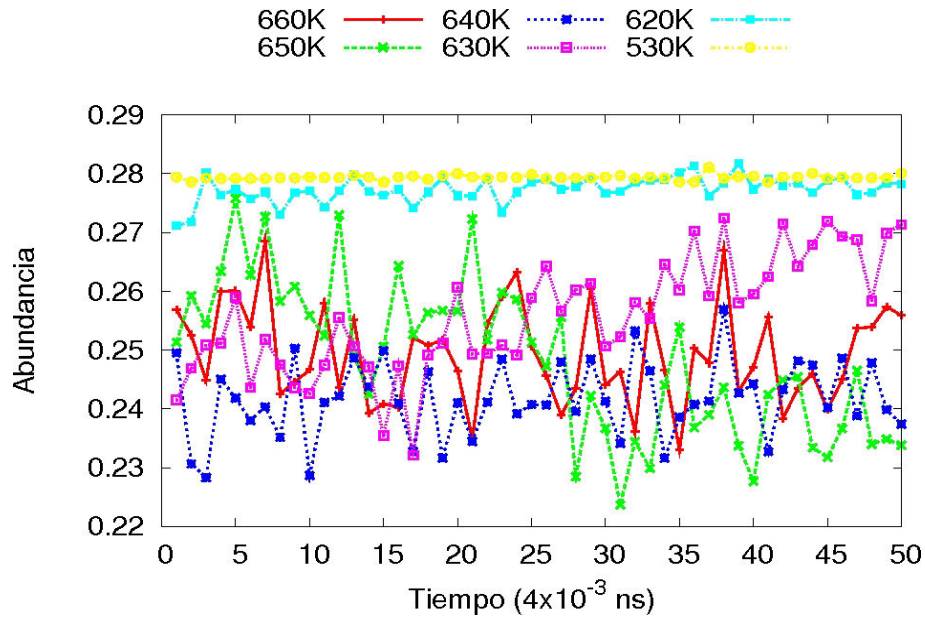


Figura 4.20: Evolución temporal de los pares 1422 en Ag₉₂₃ durante el enfriamiento.

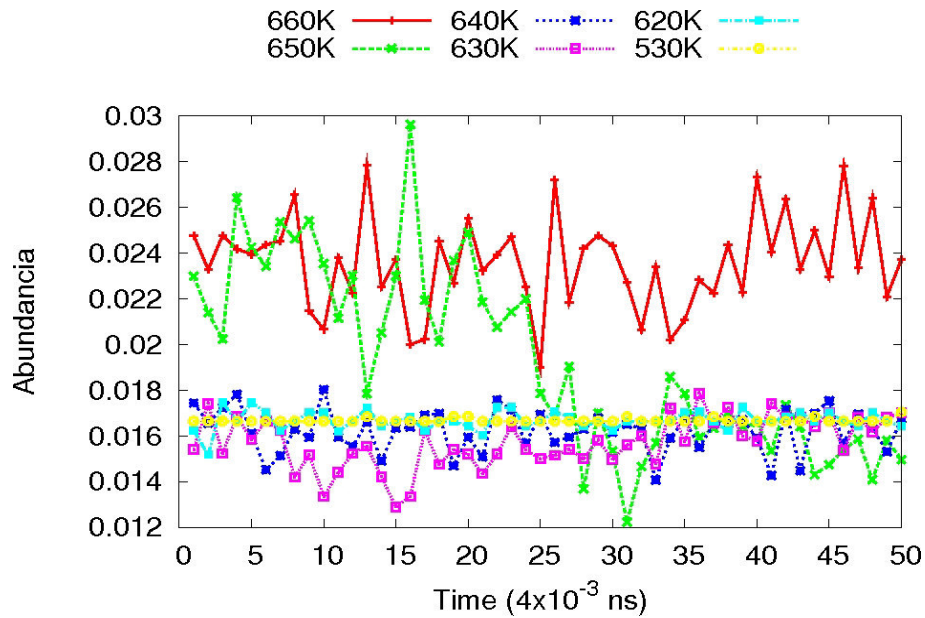


Figura 4.21: Evolución temporal de los pares 1551 en Ag₉₂₃ durante el enfriamiento.

36 % es un porcentaje alto para la temperatura en la que se encuentra la nanopartícula y esto se debe a básicamente a dos factores. La velocidad de enfriamiento es casi 100 veces menor⁶, esto

⁶Las Fig. 4.12 y 4.13 se trabajaron con $6,25 \times 10^{11}$ K/s mientras que las Fig. 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 con 5×10^9 K/s.

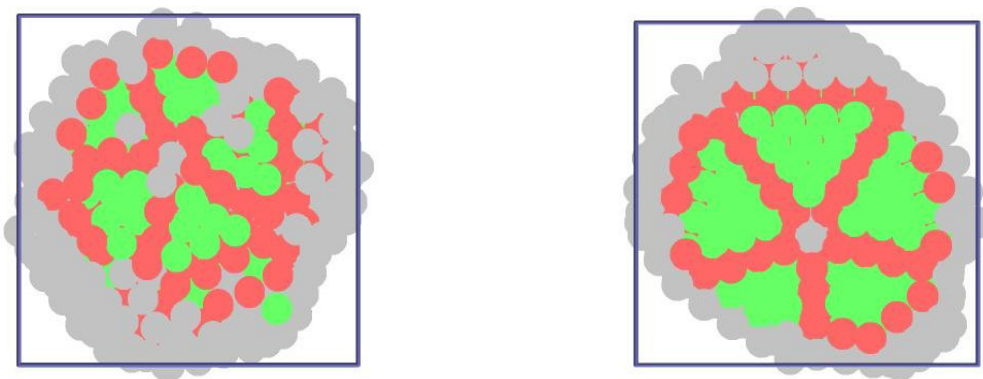


Figura 4.22: Secciones transversales de Ag_{923} a 670 K (izquierda) y 530 K (derecha). Los colores verde (*fcc*), melón (*hcp*) y gris (no cristalino) distinguen el entorno estructural de los átomos.

facilita a los átomos acomodarse donde formen estructuras con la mayor estabilidad posible y esto es formando estructuras cristalinas. Además muchas de estas estructuras se mantienen alejadas de la amorficidad de la superficie que en este caso ocupa el 46 % del total de átomos, es decir, no predomina como en Ag_{147} . La abundancia de pares 1421 usando una velocidad de enfriamiento de $6,25 \times 10^{11}$ K/s es de tan solo 18 % a 650 K. Lo mismo sucede con el par 1422, la velocidad mas lenta le permite tener una abundancia promedio de 25 % a 660 K, con la velocidad mas rápida alcanza 15 % a 650 K. Entonces lo que observamos a 660 K es la primera etapa de la transición de fase, la cual consiste en la creación de *embriones* de la nueva fase. Algunos de estos *embriones* se destruyen y se crean otras lo que indican las oscilaciones. Luego la segunda etapa de la transición de fases parece darse entre 650 y 620 K, que es lo que indica el incremento de los pares 1421 y la disminución de los pares 2331.

En la Fig. 4.22 se observa la distribución espacial de las fases estructurales presentes en la nanopartícula. Ambas configuraciones corresponden a 670 y 530 K, es decir, en estado líquido y sólido respectivamente como se demostró en la Fig. 4.17. Como se esperaba de las Fig. 4.18.4.19 y 4.20, aún cuando la nanopartícula se encuentra en estado líquido, presenta un número apreciable de átomos con entorno estructural *fcc* y *hcp*. La Fig. 4.22 (izquierda) muestra un corte transversal de la nanopartícula a 670 K en el instante $t = 0,1 \text{ ns}^7$. En este instante Ag_{923} presenta 94, 181 y 648 átomos con entorno estructural *fcc*, *hcp* y no cristalino respectivamente. La cantidad de

⁷Cabe recordar que el tiempo total por intervalo de temperatura es $t_{\Delta T} = 0,2 \text{ ns}$

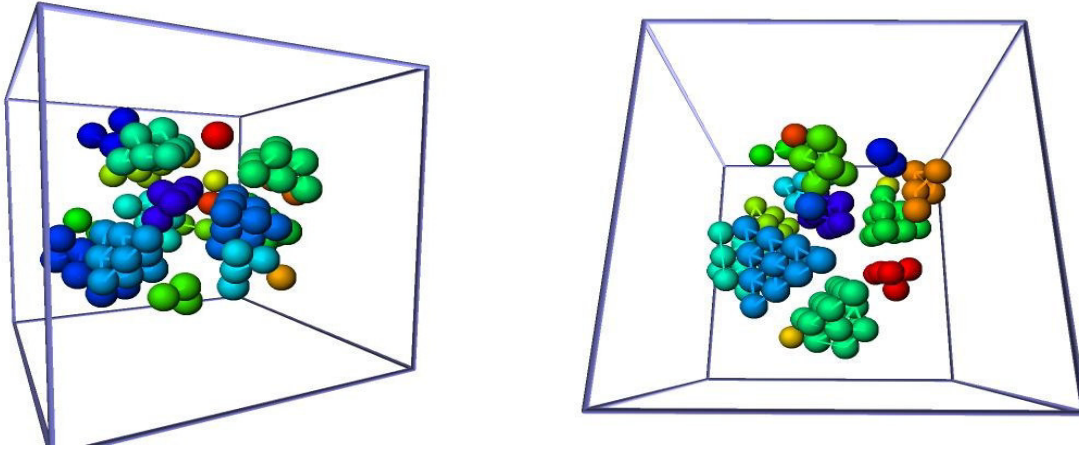


Figura 4.23: Embriones fcc de Ag_{923} formados a 670 (izquierda) y 650 K (derecha). Los colores los distinguen a que embriones pertenecen los átomos.

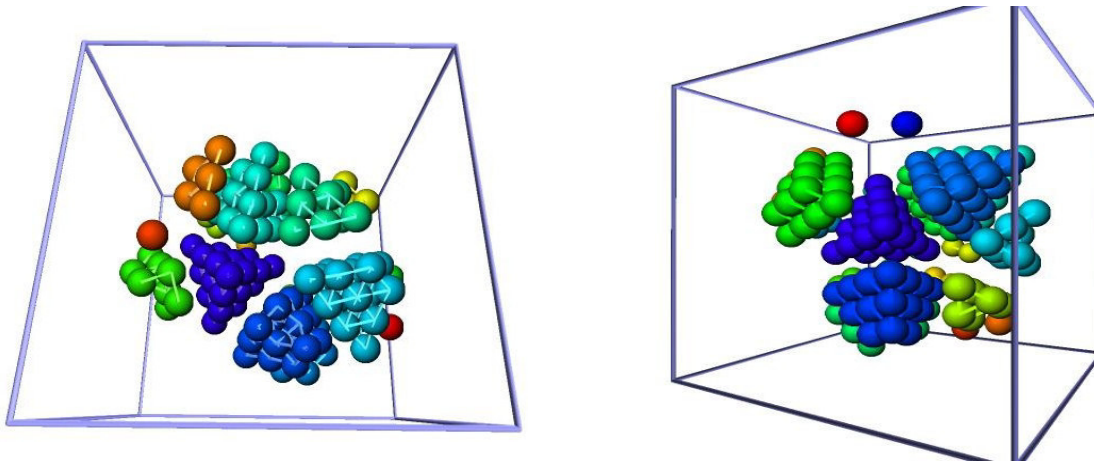


Figura 4.24: Embriones fcc de Ag_{923} formados a 640 (izquierda) y 530 K (derecha). Los colores los distinguen a que embriones pertenecen los átomos.

átomos con entorno estructural fcc varió de 65 a 121 durante el tiempo en el que estuvo a 670 K. Por otro lado, la Fig. 4.22 (derecha) muestra el corte transversal de la nanopartícula a 530 K en el instante $t = 4,8 \times 10^{-2}$ ns. En este instante la nanopartícula muestra 192, 277 y 454 átomos con entorno estructural fcc , hcp y no cristalino respectivamente. La cantidad de átomos con entorno estructural fcc varió de 184 a 194 durante el tiempo a 530 K, de lo cual la diferencia es notoria. Mientras que la variación de átomos con entorno fcc fue $\Delta n_{fcc} = 96$ a 670 K; a 530 K fue $\Delta n_{fcc} = 10$. Esta diferencia demuestra que el cambio estructural de los átomos es mucho mas drástico a 670 que a 530 K lo que era de esperarse según las Fig. 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21.

En las Fig. 4.23 y 4.24 se indican los embriones *fcc* formados en la nanopartícula a diferentes temperaturas por medio del programa de *OVITO* (ver Sección A.3). Los núcleos en la Fig. 4.23 (izquierda) son 20, además son pequeños y tienen distintas orientaciones. Se puede distinguir que estos se van agrupando en forma de pequeños triángulos de 3 y 6 átomos que al crecer se convierten en tetraedros incompletos o completos de 4 y 10 átomos pero que no permanecen ya que tienden a desintegrarse o perder átomos como se esperaba de la Fig. 4.18. Sin duda a 650 K se comienzan a notar cambios importantes. Como se expuso anteriormente, el par 1421 durante los primeros 0,06 ns presenta una abundancia de 36 %. Del programa *OVITO* se calcularon 100 ± 11 átomos con entorno *fcc* durante este mismo intervalo de tiempo. Durante los últimos 0,06 ns la abundancia del par 1421 se incremento a cerca del 42 %, con *OVITO* se calcularon $145,5 \pm 21,5$ átomos con entorno *fcc*. La Fig. 4.23 (derecha) muestra los embriones *fcc* formados a 650 K en el instante $t = 0,112$ ns, es decir aproximadamente en el instante donde comienza a incrementarse la abundancia del par 1421 en la Fig. 4.18. Se puede notar la formación de tetraedros de 20 átomos, los cuales coexisten con tetraedros de 10 átomos. Al parecer el incremento de la abundancia del par 1421 se podría interpretar como el incremento del tamaño de los embriones siendo inestables sobre todo aquellos que no completaron la forma tetraédrica. La Fig. 4.24 (izquierda) muestra los embriones *fcc* formados a 640 K en el instante $t = 0,164$ ns. Es claro de la figura que los embriones han incrementado su tamaño con respecto a los embriones a 650 K, es posible observar mas tetraedros completos o incompletos de mayor tamaño. Luego a 630K, es importante indicar que a partir del instante $t = 0,152$ ns, es posible encontrar por lo menos un tetraedro estable de 20 átomos cuyo volumen aproximado es $V_{sim}^* \approx 7,588 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$. De la estabilidad de estos tetraedros se podría interpretar como que han dejado de ser embriones, sin embargo estos no crecen probablemente porque la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente baja para favorecer ese crecimiento. Usando la ecuación 2.13 y los valores del cuadro 4.2 para Ag_{923} , calculamos el radio crítico, $r^* \approx 0,997 \text{ nm}$ cuyo volumen es $V_{teo}^* \approx 4,154 \text{ nm}^3$. A 530 K, la Fig. 4.24 (derecha) muestra tres tetraedros grandes acompañados de estructuras mas pequeñas. Estas estructuras parecen no crecer debido a que no hay presencia de tetraedros incompletos mas grandes de los ya formados.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

Luego de realizar la simulación de la transición líquido-sólido de nanopartículas de plata de diferentes tamaños ($d \approx 1,7 - 5,5$ nm) y bajo dos diferentes tasas de cambio de temperatura (6.25 y 5 K/ns) en el caso de Ag_{923} , se pasó a comparar e interpretar los resultados mostrados en el Capítulo 4. De las Fig. 4.2 y 4.3 se puede notar que se logró simular satisfactoriamente la transición de fase como lo demuestra el *salto* de las curvas calóricas. Sin importar el tamaño, la transición se dio para todas las nanopartículas aunque no de la misma manera. Del cuadro 4.2 es claro que el tamaño influye sobre las propiedades de las nanopartículas con respecto a la transición, siendo esto mas evidente en la relación de las temperaturas de fusión y solidificación con el número de átomos (ver Fig. 4.4). La literatura muestra que esa relación al parecer no es monótona, es decir, que hasta ahora no se ha encontrado una ecuación que permita relacionar las dimensiones de las nanopartículas con los puntos de fusión. La ecuación de Buffat y Borel (ver ecuación 2.14), aunque simple sigue siendo un referente para el desarrollo de nuevas expresiones. Si bien la Eq. 2.17 trata de ser más acertada también tiene sus limitaciones, tanto para nanopartículas grandes ($N \sim 10^3$) [Chushak, 2001] como para las pequeñas [Breaux, 2003, Joshi, 2009] lo que nos dice que aún no se ha entendido cabalmente la transición. El cuadro 4.2 nos muestra que propiedades como el calor específico, el calor latente de fusión y solidificación también son afectados por el tamaño. Es importante indicar los resultados del cuadro 4.2 no varían significativamente con los encontrados en la literatura [Luo, 2008].

Por otro lado el análisis estructural nos ha permitido conocer aspectos importantes de la solidificación. En primer lugar las Fig. 4.12 y 4.12 nos hacen posible afirmar que el proceso de solidificación es dependiente al tamaño. A una misma velocidad de enfriamiento, las nanopartículas pequeñas ($n_s > 50\%$)¹ solidifican a estructuras no cristalinas mientras que las nanopartículas grandes ($n_s < 50\%$) tienden a solidificar a estructuras preferentemente cristalinas. Esta afirmación es acorde a los hallazgos de Baletto y colaboradores que al simular la solidificación de Ag_N ($N = 147, 309, 561, 923$) encontraron una preferencia clara de las nanopartículas pequeñas a la estructura icosaédrica y de las nanopartículas grandes a la estructura *fcc* o dodecaédrica [Baletto, 2005]. Por otra parte la relación entre la preferencia estructural de la solidificación y el tamaño de las nanopartículas al parecer se encuentra en la naturaleza inherente de la transición de fases de sistemas nanoscópicos. Las Fig. 4.15 y 4.16 nos muestran claramente que la preferencia estructural de la superficie de las nanopartículas es no cristalina, y que a su vez la preferencia estructural del interior es cristalina. Ambos argumentos nos permite afirmar que el predominio de la estructura cristalina del interior sobre la no cristalina de la superficie o viceversa es determinado por la relación superficie/volumen. Dicho de otra manera, las nanopartículas pequeñas, donde la relación superficie/volumen es alta, solidifican a estructuras no cristalinas porque la superficie extiende su tendencia a todo el sistema. Sin embargo al incrementarse el tamaño, disminuye la relación superficie/volumen, lo que conlleva paulatinamente a un predominio del interior y en consecuencia a que las nanopartículas solidifiquen a estructuras preferentemente cristalinas. Esta disputa por el predominio estructural por parte de la superficie y el interior de las nanopartículas es reportada en la literatura [Schebarchov, 2005a, Nam, 2002].

La simulación de la solidificación de la nanopartícula Ag_{923} ($d \approx 3,14$ nm), donde $n_s = 42\%$, hace un aporte significativo al entendimiento de la transición. La simulación en este caso se hizo con una velocidad mas baja (5×10^9 K/s), de lo que fue posible apreciar que un enfriamiento más lento favorece a la cristalización de la estructura. La mayor abundancia del par 1421 durante el enfriamiento lento en comparación al enfriamiento rápido lo demuestran. Por lo que se confirma que la velocidad de enfriamiento también juega un rol importante en la transición, hecho respaldado por la literatura [Lobato, 2008a]. Las Fig. 4.18, 4.19, 4.20, 4.21,

¹Denotamos n_s como el porcentaje de átomos en la superficie con respecto al total.

4.23 y 4.24 demuestran que la teoría clásica de la nucleación parece también ser válida en para la transición de fase de nanopartículas. La fase nueva aparece como embriones que luego de crecer hasta un determinado tamaño se estabilizan y en el caso concreto de los resultados mostrados en esta esta tesis no crecen probablemente porque la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente baja para favorecer ese crecimiento. Sin embargo al compararse el volumen crítico predecido por la teoría de nucleación homogénea ($V_{teo}^* \approx 4,154 \text{ nm}^3$) y el obtenido de la simulación ($V_{sim}^* \approx 7,588 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$) encontramos una apreciable diferencia lo que podría indicar que habrían factores que la teoría no contempla por estar concebida para sistemas *bulk*.

Apéndice A

Software utilizado

Si bien se ha descrito las bases por las cuales funcionan los métodos computacionales utilizados en la tesis, también es importante comentar acerca del software usado.

A.1. *XMD-Dinámica molecular para metales y cerámicos*

En la tesis se usó el programa *XMD-Molecular Dynamics for Metals and Ceramics* para las simulaciones en dinámica molecular [Rifkin UConn]. Este programa esta diseñado para la simulación de metales y cerámicos. Esta escrito en C para tener amplia portabilidad sobre una gran variedad de computadores. Entre sus mas importantes características tenemos:

- Permite mantener la temperatura constante usando un algoritmo de rescalamiento de velocidades [Andersen, 1980].
- Permite mantener la presión constante usando el algoritmo de Andersen [Andersen, 1980] o un algoritmo simple de rescalamiento del volumen adecuado para mantener la constante de red en relación a la tempertura.
- Tiene un algoritmo de relajación eficiente (*quench*).
- Usa una variedad de potenciales interatómicos como los potenciales pares (Lenard-Jones), potenciales tipo EAM (Embedded Atom Method), el potencial Tersoff para silicio-carburo

y el potencial Stillinger-Weber para silicio.

XMD es utilizado mediante un archivo externo de comandos en el cual se ingresa todas las acciones que se quiere que *XMD* realice. La lectura de los datos sobre las estructuras atómicas también se hace desde un archivo externo. La utilización de archivos externos es bastante cómodo y flexible al programa. También permite guardar el estado completo de la simulación simultáneamente con esta. Acumula las energías del sistema, la tensión de los átomos, las coordenadas atómicas e información adicional en archivos de texto.

A.2. *Atomeye*

Para la visualización de las posiciones atómicas se uso el software *AtomEye* [Li, 2003b]. En la Fig. A.1 se muestra un sobresaliente en forma de v en una superficie de cobre. *AtomEye* es un software gratuito de visualización atomística para todas las principales plataformas *UNIX*. Las funcionalidades de *AtomEye* incluyen

- Proyecciones paralela y en perspectiva con navegación completa en tres dimensiones.
- Permite definir la distancia entre primeros vecinos y calcular el número de coordinación.
- Codificación mediante colores de cantidades arbitrarias definidas por el usuario.
- Mas de 16 planos de corte.
- Permite trasladar las condiciones de borde periódica.
- Capturas de alta calida JPEG, PNG y EPS, como las mostradas en las Fig. A.1 y 3.2.

El programa es eficiente en comparación con la aceleración *OpenGL* ya que emplea algoritmos especiales para el trabajo con esferas (átomos) y las cilindros (enlaces), en el que se dibujan como objetos primitivos y no como compuestos de polígonos.

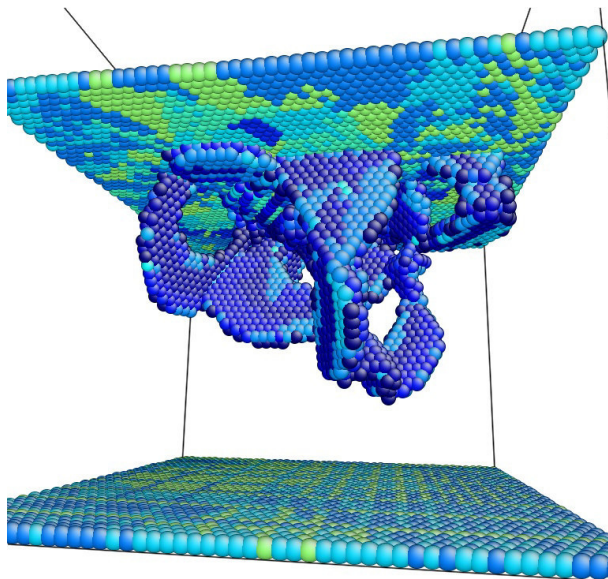


Figura A.1: Imágen obtenida mediante *Atomeye*.

A.3. *MxSoft* y *OVITO*

Para el análisis estructural usamos básicamente dos softwares. El primero fue el desarrollado por Iván Lovato, *MxSoft* [Lobato, 2008b], el cual permitió principalmente a calcular las abundancias de los pares como se muestra en las Fig. 4.12 y 4.13 por ejemplo. También fue útil para determinar el radio de las nanopartículas, lo cual hizo posible la distinguir los átomos de la superficie y promediar la energía en los intervalos (ver Fig. A.2) donde la temperatura era constante lo que permitió obtener las Fig. 4.2 y 4.3. Entre sus principales características están:

- Calcula el número de nanopartículas¹, el número de átomos y el radio de cada una de ellas.
- Calcula las abundancias de los pares según lo expuesto en la Sección 3.3. Además trabaja con los formatos PDB, POS y COR. También determina la función de distribución par.
- También permite el cálculo del promedio de la energía con respecto a una determinada temperatura como se manifiesta en la Sección 3.2 y la Fig. 3.3.

¹También se da el caso de tener varias nanopartículas en una misma caja de simulación. En esta tesis se usó solamente una.

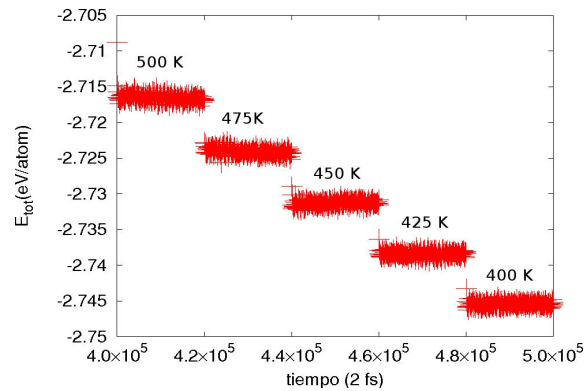


Figura A.2: Convergencia de la energía en los intervalos isotérmicos. El promedio de la energía se hizo con *MxSoft*.

- Por último hace posible la conversión en los formatos PDB, POS y COR.

Otro software que se usó para el análisis de la estructura fue el programa *OVITO-the Open Visualization Tool* [Stukowski, 2010]. Este programa permitió trabajar con el análisis de pares para señalar el entorno estructural de los átomos como lo muestran la Fig. A.3. Este programa es una muy útil herramienta no solo de visualización sino también para el análisis de datos de simulación atómica. Entre sus principales funcionalidades tiene:

- Importa formatos como LAMMPS, XYZ y POSCAR.
- Es posible trabajar en tiempo real con sistemas de más de 10 millones de átomos usando una tarjeta gráfica estándar.
- Hacer cortes transversales en cualquier dirección.
- Seleccionar átomos bajo criterios definidos por el usuario.
- Codifica mediante colores.
- Realiza el análisis de pares, número de coordinación, cálculo del desplazamiento, etc.

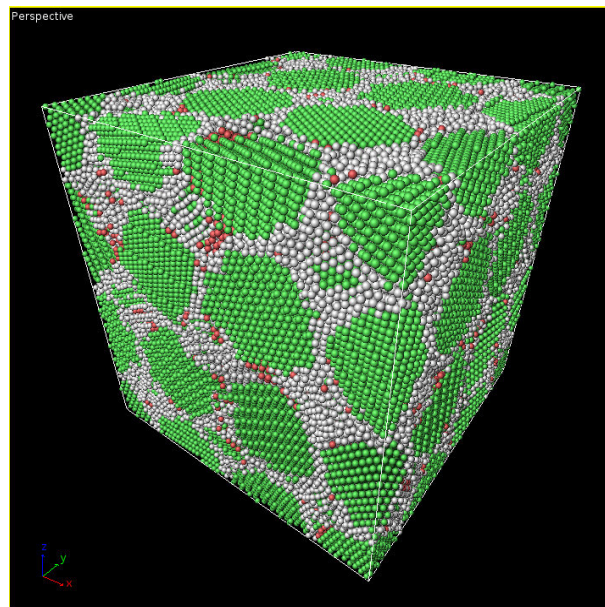


Figura A.3: Análisis de pares mediante *OVITO* en un nanocristal de Pd.

Bibliografía

- [Acharya, 2009] Himadri Acharya, Jinwoo Sung, Hye-in Shin, Soo-Young Park, Byung Gil Min and Cheolmin Park, *Reactive & Functional Polymers* **69**, 552(2009).
- [Alder, 1957] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [Alder, 1959] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [Allan, 1979] G. Allan and M. Lanoo, *Surf. Sci.* **89**, 142(1979).
- [Allen, 1987] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, New York, 1987.
- [Alonso, 2005] Julio A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, Imperial College Press, Londres, 2005, p. 153.
- [Andersen, 1980] Hans C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384(1980).
- [Andreazza, 2010] Pascal Andreazza, Christine Mottet, Caroline Andreazza-Vignolle, Jose Penuelas, Helio C. N. Tolentino, Maurizio De Santis, Roberto Felici and Nathalie Bouet, *Phys. Rev. B* **82**, 155453 (2010)
- [Antoni, 2004] M. Antoni, S. Ruffo and A. Torcini, *Europhys. Lett.* **66**, 645(2004).
- [Arra, 2004] Minna Arra, Dongkai Shangguan, Dongji Xie, Janne Sundelin, Toivo Lepistö and Eero Ristolainen, *Journal of Electronic Materials* **33**, 977(2004).

- [Baletto, 2002] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Chemical Physics Letters* **354**, 82(2002).
- [Baletto, 2003] F. Baletto, *Energetics, Thermodynamics and Growth Kinetics of Nano-clusters*, USG, F. di Sci. Matematiche Fisiche e Naturali, Genova, Italia, 2003.
- [Baletto, 2005] Francesca Baletto and Riccardo Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371(2005).
- [Berry, 2009a] R. S. Berry and M. Smirnov, *Physics-Uspekhi* **52** (2), 137(2009).
- [Berry, 2009b] R. S. Berry and M. Smirnov, *J. Phys. Chem. A* **113**, 14220(2009).
- [Boies, 2009] Adam M. Boies, Jeffrey T. Roberts, Steven L. Girshick, Bin Zhang, Toshitaka Nakamura and Amane Mochizuki, *Nanotechnology* **20**, 295604(2009).
- [Breux, 2003] G.A. Breux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B. S. Kinnear and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **91** 215508-1(2003).
- [Buffat, 1976] P. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A* **13**, 2287(1976).
- [Car, 1985] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471(1985).
- [Catchpole, 2008] K. R. Catchpole and A. Polman, *Optics Express* **16**, 21793(2008).
- [Chushak, 2001] Yaroslav G. Chushak and Lawrence S. Bartell, *J. Phys. Chem B* **105**, 11605(2001).
- [Cleri, 1993] Fabrizio Cleri and Vittorio Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22(1993).
- [Croome, 1965] R.J. Croome and F.G. Clegg, *Photographic gelatin*, The Focal Press, New York (1965).
- [Crompton, 2000] T. R. Crompton, *Battery Reference Book*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., Madras, India (2000).
- [Davies, 1997] Richard L. Davies and Samuel F. Etris, *Catalysis Today* **36**, 107(1997).

- [Daw, 1983] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **50**, 1285(1983).
- [Daw, 1984] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443(1984).
- [Díaz, 2009] Marcos Díaz, Flora Barba, Miriam Miranda, Francisco Guitián, Ramon Torrecillas and José S. Moya, Journal of Nanomaterials **2009**, 498505(2009).
- [Duan, 2007] H. Duan et al., Chemical Physics **333**, 57(2007).
- [Elechiguerra, 2005] Jose Luis Elechiguerra, Justin L. Burt, Jose R. Morones, Alejandra Camacho-Bragado, Xiaoxia Gao, Humberto H. Lara and Miguel Jose Yacaman, Journal of Nanobiotechnology **3**, 6(2005).
- [Edwards, 1936] Hiram W. Edwards and Robert P. Petersen, Phys. Rev. **50**, 871(1936).
- [Ercolessi, 1997] Furio Ercolessi, *A Molecular Dynamics Primer*, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, 1997.
- [Ding, 2004] Feng Ding, Kim Bolton and Arne Rosén, J. Phys. Chem. B **108**, 17369(2004).
- [Finnis, 1984] M. W. Finnis and J. F. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45(1984).
- [Freestone, 2007] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax and Catherine Higgitt, Gold Bulletin **40**, 270(2007).
- [Freitas, 1979] J. F. de Freitas, Australian Dental Journal **24**, 17(1979).
- [Gear, 1966] C. W. Gear, ACM Annual Conference/Annual Meeting, pág 43, New York, 1966.
- [Gear, 1971] C. W. Gear, Comm. ACM. **14**, 176(1971).
- [Gould, 2006] H. Gould, J. Tobochnik and W. Christian, *An Introduction to Computer Simulation Methods*, Addison Wesley, San Francisco, 2006, pág 280.
- [Green, 2001] M. A. Green, Advanced Materials **13**, 1019(2001).

- [Gunsteren, 1967] W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, *Mol. Phys.* **34**, 1311(1967).
- [Harper, 2003] Tim Harper, *Nanotechnology* **14**, 2003.
- [Honeycutt, 1987] J. Dana Honeycutt and Hans. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **91**, 4950(1987).
- [Hutter, 2004] Eliza Hutter and Janos H. Fendler, *Adv. Mater.* **16**, 1685(2004).
- [Hwang, 2002] Seong-Ju Hwang, Valeri Petkov, K. Kasthuri Rangan, Sarvjit Shastri and Mercouri G. Kanatzidis, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12453(2002).
- [Johnson, 1943] Johnson, Matthey and Co., Ltd., *J. Sci. Instrum.* **20**, 51(1943).
- [Jones, 2002] H. Jones, *Materials Letters* **53**, 364(2002).
- [Joshi, 2009] Kavita Joshi, Sailaja Krishnamurty and D. G. Kanhere, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 135703(2006).
- [Krishna, 1951] Bal Krishna and Satyeshwar Ghosh, *J. Phys. Chem.* **9**, 1503(1951).
- [Levitt, 1975] Michael Levitt and Arie Warshel, *Nature* **253**, 694(1975).
- [Lewis, 1997] L.J. Lewis, P. Jensen, L. Barret, *Phys. Rev B* **56** 2248 (1997).
- [Li, 2000] T. X. Li, Y. L. Ji, S. W. Yu and G. H. Wang, *Solid State Communications* **116**, 547(2000).
- [Li, 2003a] X. Li and J. Huang, *J. Solid State Chem.* **176**, 234(2003).
- [Li, 2003b] J. Li, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **11**, 173(2003).
- [Lindemann, 1910] F. Lindemann, *Z.Phys* **11**, 609(1910).
- [Lobato, 2008a] I. Lobato, J. Rojas, C. V. Landauro and J. Torres, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 055301(2009).
- [Lobato, 2008b] I. Lobato, J. Rojas, *Rev. Inv. Fís. vol* **11**, 43(2008).

- [Luo, 2008] Wenhua Luo, Wangyu Hu and Shifang Xiao, J. Phys. Chem. C **112**, 2359(2008).
- [Martin, 1994] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, and U. Zimmermann, J. Chem. Phys. **100**, 2322(1994).
- [McDonnell, 1999] Gerald McDonnell and A. Denver Russell, Clin. Microbiol. Rev. **12**, 147(1999).
- [Morones, 2005] Jose R. Morones, Jose L. Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B. Kouri, Jose Tapia Ramírez and Miguel Jose Yacaman, Nanotechnology **16**, 2346(2005).
- [Nam, 2002] H. S. Nam, Nong M. Hwang, D. Yu and J. K. Yoon, Phys. Rev. Lett. **89**, 275502-1(2002).
- [Nanda, 2002] K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera, Phys. Rev. A **66**, 013208(2002).
- [Pal, 2007] Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, and Joon Myong Song, Appl. Environ. Microbiol. **73**, 1712(2007).
- [Papon, 2002] P. Papon, J. Leblond and P. H. G. Meijer, *The Physics of Phase Transition*, Springer, New York, 2002. p. 40.
- [Park, 2010] Y. Park, *Ph. D Thesis* University of Akron (2010).
- [Pastewka, 2010] Lars Pastewka, Joël Peguiron, Peter Gumbsch and Michael Moseler, International Journal of Materials Research **8**, 981(2010).
- [Petkov, 2003] V. Petkov, Advances in X-Ray Analysis **46**, 31(2003).
- [Reichert, 2000] H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimäki, T. Lippmann and G. Reiter, Nature **408**, 839(2000).

- [Rifkin UConn] J. Rifkin, XMD program, jon.rifkin@uconn.edu at the University of Connecticut.
- [Rosato, 1989] V. Rosato, M. Guillope and B. Legrand, *Philos. Mag. A* **59**, 321(1989).
- [Rossi, 2007] Giulia Rossi and Riccardo Ferrando, *Nanotechnology* **18**, 225706(2007).
- [Schebarchov, 2005a] D. Schebarchov and S. C. Hendy, *PRL* **95**, 116101(2005).
- [Schebarchov, 2005b] D. Schebarchov and S. C. Hendy, *Phys. Rev. B* **73**, 121402(2006).
- [Schmid, 2003] G. Schmid, M. Decker, H. Ernst, H. Fuchs, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, M. Mayor, W. Rathgeber, U. Simon and D. Wyrwa, *Graue Reihe* **35**, 2003.
- [Shrivastava, 2007] Siddhartha Shrivastava, Tanmay Bera, Arnab Roy, Gajendra Singh, P Ramachandrarao and Debabrata Dash, *Nanotechnology* **18**, 225103(2007).
- [Shim, 2002] J.H. Shim, B.J. Lee, Y.W. Cho, *Surface Science* 512262 (2002).
- [Stillinger, 1982] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978(1982).
- [Stukowski, 2010] Alexander Stukowski, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012(2010).
- [Taniguchi 1974] N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
- [Tianv, 2009] Ze-An Tian, Rang-Su Liu, Ping Peng, Zhao-Yang Hou, Hai-Rong Liu, Cai-Xing Zheng, Ke-Jun Dong and Ai-Bing Yu, *Physics Letters A* **373**, 1667(2009).
- [Verlet, 1967] Loup Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98(1967).
- [Wang, 2002a] Li Wang, Xiufang Bian and Jingxiang Zhang, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **10**, 331(2002).

- [Wang, 2002b] Li Wang, X. Brian and H. Yang, Physics Letters A **302** (2002).
- [Yang, 1999] Seung Ho Yang, Hosung Kong, Eui-Sung Yoon and Dae Eun Kim, WEAR **225-229**, 119(1999).